

**Darstellung und kryoskopisches Verhalten
neuer Verbindungen mit perlschnurartigem Molekülaufbau
und
Versuche zur Synthese
von durch Säuren racemisierbaren optisch aktiven Olefinen**

Franz Haas



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555216_0009

DARSTELLUNG UND KRYOSKOPISCHES VERHALTEN
NEUER VERBINDUNGEN MIT PERLSCHNURARTIGEM MOLEKÜLAUFBAU
und
VERSUCHE ZUR SYNTHESE
VON DURCH SÄUREN RACEMISIERBAREN OPTISCH AKTIVEN OLEFINEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Franz Haas

aus

Hinterhäuser/CSR

Dezember 1958

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. FEB. 1959

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1956 bis August 1958 am Organisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

möchte ich auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen und die wertvollen Anregungen im Verlauf der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für die Förderung meiner Ausbildung.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1956 bis August 1958 am Organisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

möchte ich auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen und die wertvollen Anregungen im Verlauf der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danke ich für die Förderung meiner Ausbildung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>EINLEITUNG</u>	1
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	3
A. Die Synthese von perlschnurartig aufgebauten Kohlenwasserstoffen	3
1. Die Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol	3
2. Die Reduktion des 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-terephthalophenons und Di-t-butyl-terephthalophenons	5
3. Versuch zur Umsetzung von 1, 4-Phenylendiessigsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol	7
4. Die Umsetzung von Diphenyl-4, 4'-dicarbonsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol	7
B. Die Synthese von Perlschnurverbindungen in denen jeweils nur ein Kern durch Substituenten beschwert ist	8
1. Die Synthese von Perlschnurverbindungen mit einem Halogensubstituenten im mittleren Kern	11
2. Die Synthese von Perlschnurverbindungen mit zwei Halogensubstituenten im mittleren Kern	12
3. Die Synthese einer Perlschnurverbindung mit zwei Halogensubstituenten im äusseren Kern	13
C. Kryoskopische Messungen	14
Kurven und Diagramme	
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	17
1. Darstellung von p-Di-t-butylbenzol	17
2. Darstellung von 2, 5-Di-t-butyl-benzophenon	17
3. Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol zu 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-terephthalophenon und Di-t-butyl-terephthalophenon	18
4. Versuch zur Reduktion des 2, 5, 2'', 5''-tetra t-butyl-terephthalophenons nach Huang-Minlon	19
5. Reduktion des 2, 5, 2'', 5''-tetra-t-butyl-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid	20
a) In absolutem Äther	20
b) In absolutem Tetrahydrofuran	20
6. Darstellung von 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-p-dibenzyl-benzol	21
7. Die Reduktion des Di-t-butyl-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Tetrahydrofuran	21
8. Darstellung von Di-t-butyl-p-dibenzylbenzol	21

	Seite
9. Umsetzung von Phenylen-diessigsäure-dichlorid mit p-Di-t-butylbenzol	22
10. Umsetzung von Diphenyl-4, 4'-dicarbonsäure-dichlorid mit p-Di-t-butylbenzol	22
11. Darstellung von 2-Monochlor-terephthalsäure	23
12. Darstellung von 2-Monochlor-terephthalylchlorid	23
13. Darstellung von 2'-Monochlor-terephthalophenon	24
14. Darstellung von 2'-Monochlor-p-dibenzylbenzol nach Huang-Minlon	24
15. Darstellung von 2-Monobrom-terephthalsäure	25
16. Darstellung von 2-Monobrom-terephthalylchlorid	25
17. Darstellung von 2'-Monobrom-terephthalophenon	25
18. Versuch zur Reduktion des 2'-Monobrom-terephthalophenons	26
a) Nach Huang-Minlon	26
b) Mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Tetrahydrofuran	26
19. Darstellung von 2', 5'-Dichlor-terephthalophenon	27
20. Darstellung von 2', 5'-Dichlor-p-dibenzylbenzol	27
21. Darstellung von 2, 5-Dibrom-terephthalsäure	27
22. Darstellung von 2, 5-Dibrom-terephthalylchlorid	28
23. Darstellung von 2', 5'-Dibrom-terephthalophenon	28
24. Darstellung von 2', 5'-Dibrom-p-dibenzylbenzol	28
25. Darstellung von 2, 5-Dichlor-4'-methyl-benzophenon	29
26. Darstellung von 2, 5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäure	29
27. Darstellung von 2, 5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäurechlorid	29
28. Darstellung von 2, 5-Dichlor-terephthalophenon	30
29. Darstellung von 2, 5-Dichlor-p-dibenzylbenzol	30
30. Versuch zur Darstellung von 2, 5-Dibrom-4'-methylbenzophenon	31
Tabellen der nach der Gefrierpunktmethode ermittelten Messwerte	32
1. Testmessungen	32
2. Originalmessungen	33
<u>ANHANG</u>	42
Versuche zur Synthese von durch Säuren racemisierbaren optisch aktiven Olefinen	42
I. Einleitung	42
II. Theoretischer Teil	43
a) Allgemeines	43
b) Synthetische Versuche	44

	Seite
III. Experimenteller Teil	45
1. Die Racematspaltung von β -Methyl-hydrozimtsäure	45
2. Darstellung des β -Methyl-hydrozimtsäure-methylesters	46
3. Darstellung von 1, 1, 3-Triphenyl- α -butanol	46
4. Versuch zur Darstellung des 1, 1, 3-Triphenylbutyl-1-xanthogen- säure-methylester	47
Literaturverzeichnis	49

EINLEITUNG

Aufgrund von Untersuchungen von F. KLAGES (1) und Mitarbeitern konnten die schon früher an Zellulosederivaten beobachteten osmotischen Anomalie-Effekte auch an Oligosacchariden, Polydepsiden und bestimmten substituierten Kohlenwasserstoffen festgestellt werden. Dem anomalen osmotischen Verhalten dieser Verbindungen trug F. KLAGES durch die Einführung des Begriffes „Perlschnur-Effekt“ Rechnung. Dieser Ausdruck besagt, dass das RAOULTsche Gesetz bei perlschnurartigen Verbindungen seine Gültigkeit verliert. Diese Verbindungen verhalten sich vielmehr so, als ob ihre Ringbausteine selbständige Moleküle oder Bruchstücke davon wären. Jedoch scheint der Anomalie-Effekt weitgehend von der Molekülgestalt der betreffenden Verbindung und in keiner Weise vom chemischen Charakter derselben abzuhängen.

Für den anomalen osmotischen Effekt konnten nach den bisherigen Versuchsergebnissen folgende Gesetzmässigkeiten festgestellt werden:

1. Es müssen mindestens drei schwere, starre Ringbausteine in gerader, unverzweigter Anordnung über Atombrücken miteinander verbunden sein.
2. Die Aneinanderreihung von nichtsubstituierten Benzolkernen reicht noch nicht aus um den Anomalie-Effekt hervorzurufen. Diese Benzolkerne oder sonstigen Ringsysteme müssen vielmehr derart mit Substituenten beladen sein, dass das mittlere Bausteingewicht der Verbindung mindestens 1,4 mal so schwer ist wie das Molekulargewicht des Lösungsmittels. Aus dem gleichen Grunde wurde die anomale Gefrierpunktserniedrigung nur in Lösungsmitteln mit einem Molekulargewicht unter 100, wie Dioxan und Eisessig, nicht aber in Bromoform, Chloroform und Campher ermittelt.
3. Die beobachteten scheinbaren Molekulargewichte, stehen immer in einer durch einen einfachen Bruch ausdrückbaren Beziehung zum wirklichen Molekulargewicht.

Zur weiteren Auffindung von Gesetzmässigkeiten und der vollständigen Deutung dieses „Perlschnur-Effektes“ ist es wünschenswert, ein grosses experimentelles Material herbeizuschaffen.

Besonders an reinen Kohlenwasserstoffen konnte bei Beginn dieser Arbeit der Effekt noch nicht nachgewiesen werden, da alle Versuche, durch eine Aneinanderreihung von Durokernen (2) oder anderen polysubstituierten Benzolkernen (3-4) zu perlschnurartig aufgebauten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, zunächst zu keinem Erfolg führten. Der Nachweis des Effektes an Kohlenwasserstoffen ist jedoch für die oben aufgestellte These, dass der Anomalie-Effekt von der Natur des betreffenden Körpers vollkommen unabhängig sei, von grosser Bedeutung. Ebenfalls von grosser Wichtigkeit ist es zu erfahren, wie sich Perlschnurmoleküle verhalten, bei denen sich die zur Beschwerung der Benzolkerne erforderlichen

Substituenten nicht gleichmässig über alle Bausteine verteilen, sondern nur auf einem der Bausteine anhäufen.

Es wurde daher in vorliegender Doktorarbeit, die ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages durchgeführt habe, zunächst versucht, durch tertiäre Butylreste beschwerte Benzolkerne aneinanderzureihen. Dabei hoffte man, dass diese Perlschnurverbindungen infolge der gegenüber Durol etwas geringeren Blockierung des Benzolkerns, leichter aufgebaut werden können.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung schien es uns notwendig, ausser den reinen Kohlenwasserstoffen auch halogensubstituierte Verbindungen der Dibenzylbenzolreihe und die zu ihrer Synthese benötigten Diketone, also Verbindungen in denen die Benzolkerne durch eine CH_2 - bzw. CO -Brücke miteinander verbunden sind, zu prüfen. Vor allem sollten die Substituenten in diesen Verbindungen nicht gleichmässig über die Ringbausteine verteilt sein, sondern:

- a) Einmal sollte nur der mittlere Kern durch Halogensubstituenten beschwert werden und die beiden äusseren Bausteine keinen Liganden tragen.
- b) Zum anderenmal sollte einer der beiden äusseren Ringbausteine durch Substituenten beschwert werden, wobei die beiden anderen ohne Liganden sind.

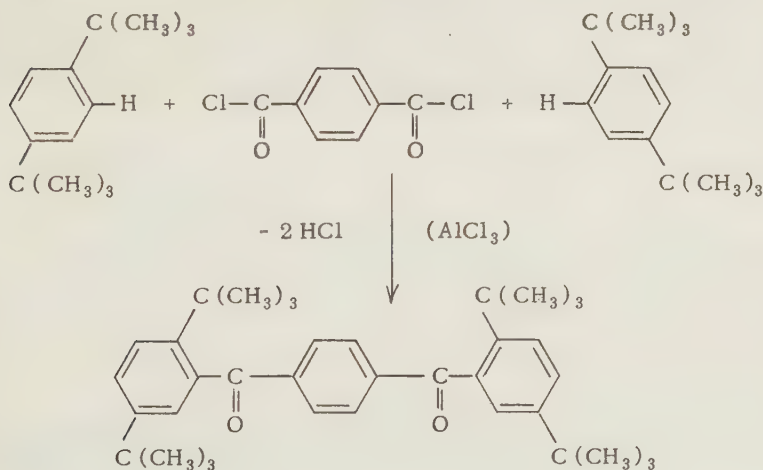
THEORETISCHER TEIL

A. Die Synthese von perlschnurartig aufgebauten Kohlenwasserstoffen

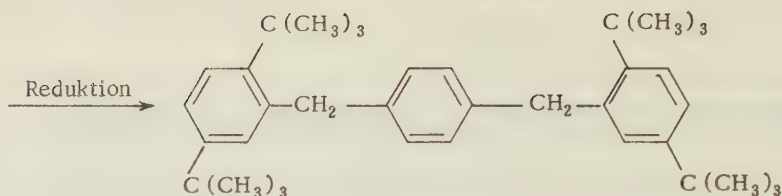
1. Die Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol.

Es wurde zunächst die Synthese einer Verbindung angestrebt, in der drei Benzolkern in der Art des p-Dibenzylbenzols durch Brücken von je einem Kohlenstoffatom miteinander verbunden und die beiden äusseren Benzolkern mit je zwei tertiären Butylgruppen beschwert sind.

Zum Aufbau einer solchen Verbindung sollte nach Möglichkeit die Friedel-Crafts-Reaktion herangezogen werden. Am zweckmässigsten schien es, bei der Synthese von bereits mit tert. Butylgruppen substituierten Benzolkernen auszugehen und diese mit dem Chlorid der Terephthalsäure umzusetzen. Um hierbei das Auftreten von Isomerengemischen zu vermeiden, schien es am besten zu sein, zwei Mol p-Di-t-butylbenzol mit Terephthalsäuredichlorid umzusetzen; denn ersteres bietet den Vorteil, dass sämtliche CH-Gruppen gleichwertig sind. Das bei dieser Reaktion entstehende Diketon I, sollte anschliessend ohne grosse Schwierigkeiten zum Kohlenwasserstoff II reduzierbar sein.



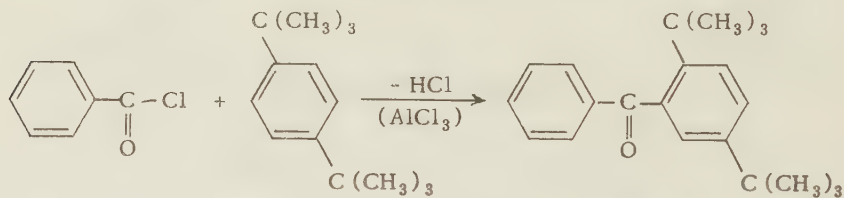
I



II

Eine Einschränkung dieser Synthese ist in dem Umstand zu erblicken, dass die Reaktion nach Friedel-Crafts zu einem gewissen Grade reversibel ist und Alkylgruppen besonders leicht die tertiären vielfach wieder eliminiert werden (5). Man erhält daher bei Friedel-Crafts-Synthesen, an denen Verbindungen mit tert. Butylgruppen beteiligt sind, häufig Substanzgemische, in denen die gewünschten Produkte mehr oder weniger durch Abbauprodukte verunreinigt sind. Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass die tert. Butylgruppen die Substitution des Benzolkerns sterisch behindern. Dies hat zur Folge, dass man zur Erzwingung der Substitution relativ energische Reaktionsbedingungen verwenden muss, während umgekehrt die Vermeidung der Wiederabspaltung der tert. Butylgruppen möglichst milde Bedingungen erfordert.

In einem Vorversuch mit Benzoylchlorid und p-Di-t-butylbenzol konnte das 2,5-Di-t-butylbenzophenon III in einer Ausbeute von 25% der Theorie gewonnen werden. Dieses Ergebnis, scheint dafür zu sprechen, dass die Nebenreaktionen noch nicht die Hauptreaktion vollständig zurückdrängen.

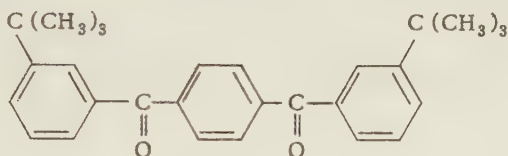


III

Die Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff musste noch vorsichtiger durchgeführt werden als die oben erwähnte Modellreaktion mit Benzoylchlorid. Als zweckmässige Arbeitstemperatur ergab sich der Bereich zwischen 5 und 10°, innerhalb welchem die Reaktion allerdings erst nach einiger Zeit einsetzte und mehrere Tage dauerte. Das kristalline Reaktionsprodukt erwies sich als ein zwischen 156 und 230° schmelzendes Gemisch. Die etwas mühsame Trennung durch häufiges

fraktioniertes Umkristallisieren aus Aceton, lieferte zwei annähernd in gleichen Mengen anfallende reine Substanzen, die bei 165-167° und 230-231° schmolzen.

Die niedrigschmelzende Substanz A zeigte die Analysenwerte und das Molekulargewicht des Diketons IV mit nur noch zwei tert. Butylgruppen im Molekül. Hier handelt es sich zweifellos um ein Abbauprodukt, das durch Abspaltung von zwei tert. Butylgruppen im Verlaufe oder auch nach der Friedel-Crafts-Synthese entstanden ist. Nicht gesichert ist die Stellung der noch verbliebenen tert. Butylgruppen, die sich wahrscheinlich auf die beiden äusseren Ringe verteilen.

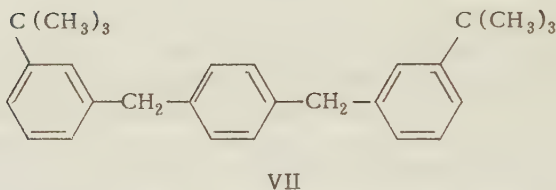
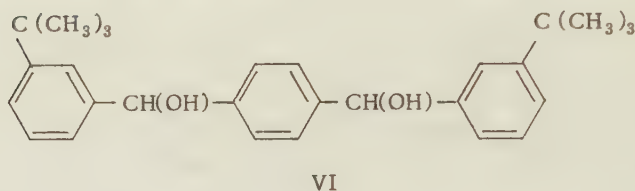
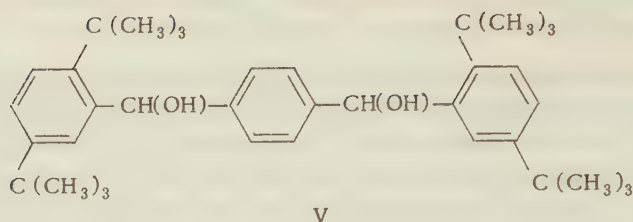


IV

Die farblosen Nadeln der Substanz B vom Schmp. 230-231° erwiesen sich aufgrund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung als das gewünschte 2, 5, 2'', 5'' -Tetra-t-butyl-terephthalophenon der Struktur I. Hier besteht natürlich weniger Zweifel an der Stellung der tert. Butylgruppen, da keine Abspaltung erfolgt ist. Immerhin kann eine eventuelle Wanderung der tert. Butylgruppen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für die Untersuchung des Perlschnur-Effektes kommt es nur auf das mittlere Bausteingewicht der Verbindung an, nicht aber auf die Stellung der Substituenten.

2. Die Reduktion des 2, 5, 2'', 5'' -Tetra-t-butyl-terephthalophenon und Di-t-butyl-terephthalophenon.

Die Reduktion der Diketone I und IV (Substanz A und B) wurde zuerst nach dem von HUANG-MINLON (6) verbesserten Wolff-Kishner-Verfahren versucht. Beim Kochen beider Diketone in Diäthylenglykol mit Hydrazinhydratlösung und anschließender Zersetzung der sich intermediär gebildeten Hydrazone mit Ätznatron entstanden jedoch immer ölige Produkte, die in keinem Falle zur Kristallisation gebracht werden konnten. Unter diesen Umständen musste auf die Reduktion der Ketogruppen zu den Diolen V und VI mit anschließender Eliminierung der OH-Gruppen zu den reinen Kohlenwasserstoffen II und VII zurückgegriffen werden.

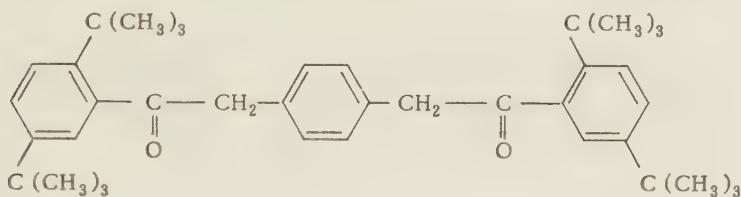


Die erste Reaktionsstufe ergab mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther im Falle des Diketons I eine Ausbeute von etwa 50% der Theorie (ber. OH). In Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium gelang die Bildung der Dirole V und VI annähernd quantitativ. Die alkoholischen Funktionen wurden mit der Zerewitinoffbestimmung nachgewiesen.

Für die reduktive Entfernung der beiden OH-Gruppen kam vor allem die Behandlung mit Kaliumjodid und unterphosphoriger Säure in Eisessig (7) in Betracht. Sie führte in nahezu quantitativer Ausbeute zu Produkten, die aufgrund ihrer Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung als die gewünschten Kohlenwasserstoffe II und VII angesehen werden müssen.

3. Versuch zur Umsetzung von 1,4-Phenylen-diessigsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol.

Beim Versuch, aus 1,4-Phenylen-diessigsäuredichlorid und p-Di-t-butylbenzol in analoger Weise das Diketon VIII herzustellen, wurde sowohl bei Zimmertemperatur als auch in dem Temperaturbereich von 5-10° eine etwas raschere Chlorwasserstoffentwicklung als bei Verwendung von Terephthalychlorid beobachtet.



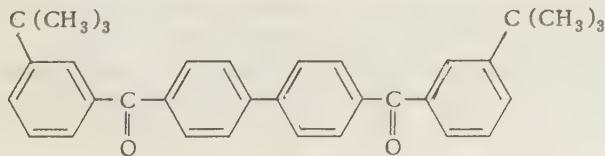
VIII

Das ölige Reaktionsprodukt konnte durch Anreiben mit Äthanol zwar ebenfalls zur Kristallisation gebracht werden, doch erwies es sich aufgrund seines zwischen 100 und 200° liegenden Schmelzbereiches als Mischpräparat, dessen Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht gelang. Die Versuche wurden daher vorläufig zurückgestellt.

4. Die Umsetzung von Diphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol.

Bei 5-10° (wie in Versuch 1) trat das Diphenyl-4,4'-dicarbonsäurechlorid nicht mit p-Di-t-butylbenzol in Reaktion. Die niedrigste Arbeitstemperatur bei welcher die Reaktion noch möglich war, ist der Bereich der Zimmertemperatur. Das erhaltene ölige Reaktionsprodukt ergab braune Kristalle, die zwischen 100 u. 200° schmolzen und nur unter grossem Verlust durch Behandeln mit Aktivkohle in ein farbloses Substanzgemisch mit einem Schmp. von 180-245° übergeführt werden konnte. Häufiges Umkristallisieren aus Dioxan ermöglichte die Abtrennung sehr geringer Mengen zweier scharf bei 212 bzw. 252° schmelzender Substanzen, die eine unterschiedliche Zusammensetzung aufzeigten.

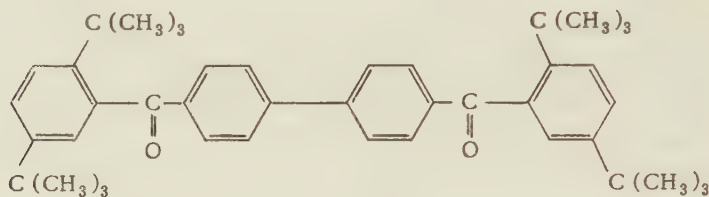
Die bei 212° schmelzenden Blättchen der Substanz A zeigte die Bruttoformel des Diketons IX mit nur noch zwei tert. Butylgruppen im Molekül.



IX

In diesem Produkt der Abspaltung von zwei tert. Butylgruppen ist die Stellung der noch verbliebenen zwei tert. Butylgruppen nicht gesichert. Sie können sich beide an einem Benzolkern befinden oder was wahrscheinlicher ist, auf die beiden äusseren Ringe verteilen.

Die Nadeln der Substanz B vom Schmp. 252° erwiesen sich aufgrund der CH-Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast nicht als das gewünschte Diketon der Struktur X.



X

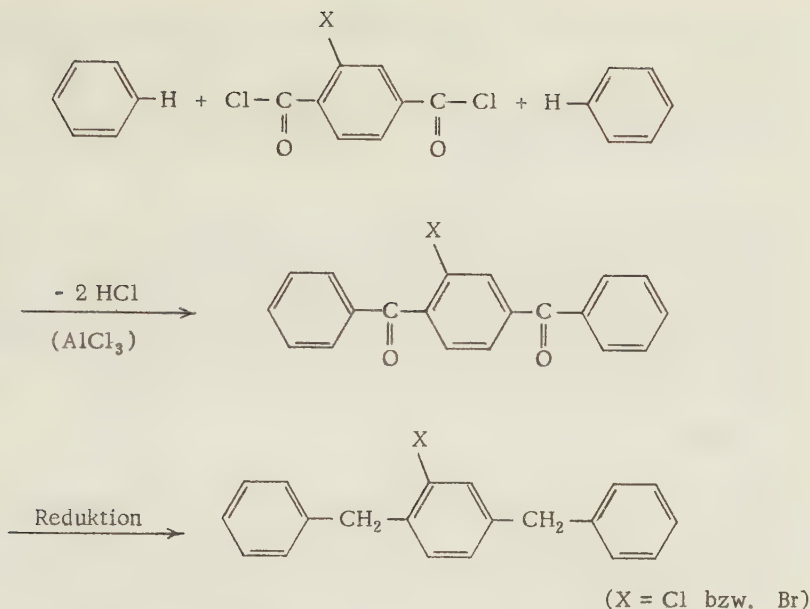
Hier handelt es sich wahrscheinlich noch um ein Gemisch, das durch einfache Operationen nicht weiter zerlegt werden konnte. Die Ausbeute an beiden Substanzen betrug nur einige Milligramm. Da es inzwischen bei anderen von F. KLAGES u. Mitarbeitern durchgeführten Versuchen in befriedigender Weise gelang, perlschnurartig aufgebaute Kohlenwasserstoffe herzustellen, wurde die Weiterarbeit an diesen Verbindungen aufgegeben.

B. Die Synthese von Perlschnurverbindungen in denen jeweils nur ein Kern durch Substituenten beschwert ist.

Um zu genau definierbaren Verbindungen mit bekannter Stellung der Halogenatome in den Kernen zu gelangen, schien für die einleitend erwähnte Synthese von Perlschnurmolekülen in denen nur ein Kern durch Halogensubstituenten beschwert ist und die beiden anderen keinen Liganden tragen, ebenfalls die Friedel-Crafts-Reaktion am geeignetsten zu sein. Sie bietet den Vorteil, durch Zusammenkuppeln bereits halogenierter Benzolkerne oder Benzolderivate zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen.

a) Als erstes sollten Verbindungen angestrebt werden, in denen nur der mittlere Kern durch einen Halogensubstituenten beschwert ist.

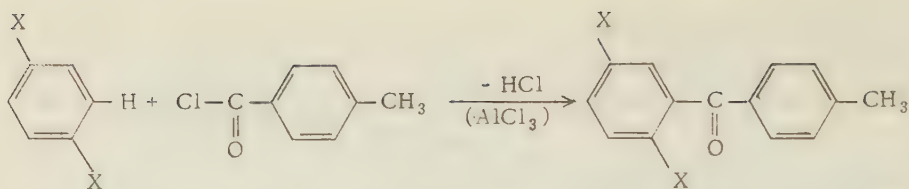
Zunächst sollten die schon in der Literatur bekannten Verbindungen Monochlor-terephthalylchlorid und Monobrom-terephthalylchlorid als Ausgangsverbindungen gewählt und im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung mit zwei Benzolmolekülen zu einer Perlschnurverbindung umgesetzt werden.



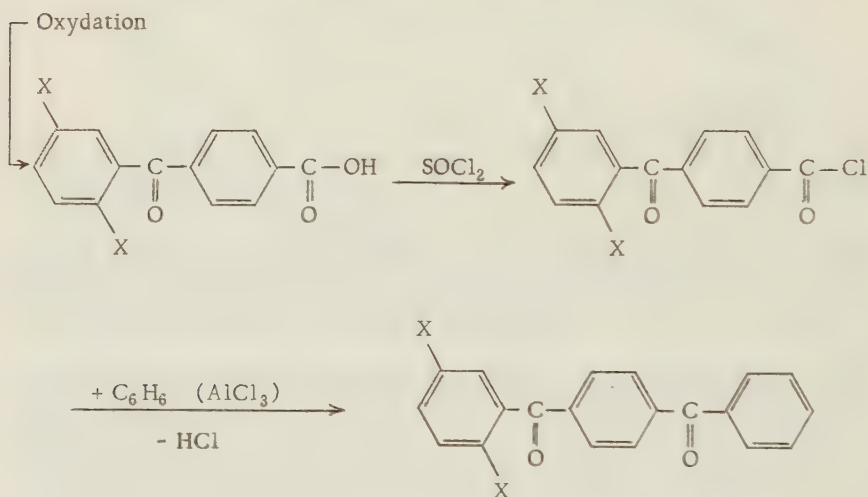
b) Als zweites sollte die Darstellung von Verbindungen versucht werden, in denen ein Kern zwei Halogensubstituenten besitzt. Diese Substituenten sollten 1) allein auf den mittleren Kern, 2) allein auf einen der beiden äusseren Kerne verteilt sein.

1) Um zu Perlschnurmolekülen zu gelangen, in denen der mittlere Ring mit zwei Halogensubstituenten ausgestattet ist und in denen die beiden äusseren Bausteine keine Liganden tragen, kam eine dem vorstehenden Versuch analoge Umsetzung von 2,5-Dichlor- bzw. 2,5-Dibrom-terephthalylchlorid mit Benzol in Betracht.

2) Bei der Synthese von Perlschnurmolekülen, in denen nur einer der äusseren Kerne durch Halogensubstituenten beschwert ist, muss vor allem das Auftreten von Isomerengemischen vermieden werden. Es sollte daher ein Reaktionsweg gewählt werden, der diese von vornherein sicher ausschliesst. Die hier in Aussicht genommene Methode zur Aneinanderkettung von drei Benzolkernen über Brückenatome besteht darin, das als Ausgangsverbindung gewählte p-Toluylsäurechlorid mit p-Dichlor- bzw. p-Dibrom-benzol umzusetzen. Durch die Wahl des p-Dichlor- bzw. p-Dibrom-benzols als Reaktionspartner wird das Auftreten von Isomerengemischen vermieden.



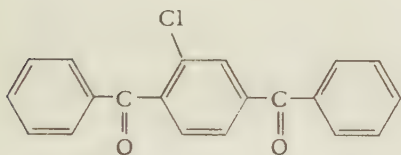
Für die folgenden Reaktionsschritte nämlich, 1. die Oxydation der in p-Stellung stehenden Methylgruppe zum Säurerest, 2. dessen Überführung in den Säurechloridrest mit 3. anschliessender Umsetzung des erhaltenen Säurechlorids mit Benzol und 4. darauffolgender Reduktion des erhaltenen Diketons, wie sie folgende Reaktionsbilder veranschaulichen, dürften keine Schwierigkeiten bestehen.



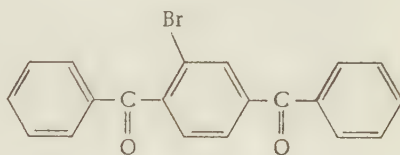
Geht man vom p-Toluylsäurechlorid aus, so würde auch die Möglichkeit bestehen, dieses in erster Stufe mit Benzol zum p-Methyl-benzophenon umzusetzen und erst zum Schluss dann die Friedel-Crafts-Reaktion mit den substituierten Benzolen durchzuführen. Den Vorzug sollte jedoch der erstere Weg erhalten, da auf diesem eine grössere Gesamtausbeute zu erwarten ist.

1. Die Synthese von Perlschnurverbindungen mit einem Halogensubstituenten im mittleren Kern,

Lässt man das Monochlor- bzw. Monobrom-terephthalylchlorid mit einem grossen Überschuss an Benzol reagieren, so gelangt man ohne Schwierigkeiten zu dem 2'-Monochlor-terephthalphenon XI bzw. 2'-Monobrom-terephthalphenon XII.

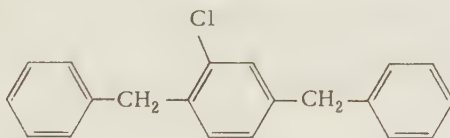


XI

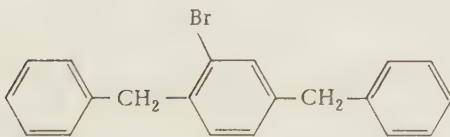


XII

Die Reduktion der so erhaltenen Diketone wurde nach dem auf Seite 5 genannten Verfahren nach Huang-Minlon durchgeführt. Beim 2'-Monochlor-terephthalphenon XI gelangt man auf diese Weise zu einer öligen Flüssigkeit, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden konnte und nicht kristallisierte. Sie erwies sich als das gewünschte 2'-Monochlor-p-dibenzylbenzol XIII.



XIII



XIV

Dagegen gelang es nicht, den Halogenkohlenwasserstoff XIV auf diesem Wege rein zu erhalten.

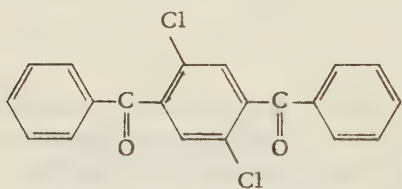
Auch mittels des Zweistufen-Verfahrens von S. 5 liess sich XII nicht in XIV überführen. Mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran wurde ein Produkt vom Schmp. 171° erhalten; es erwies sich als bromfrei und ist mit dem bromfreien Diol XV identisch.



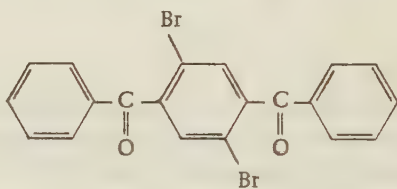
XV

2. Die Synthese von Perlschnurverbindungen mit zwei Halogensubstituenten im mittleren Kern.

Ersetzt man die unter 1 verwendeten Monohalogenderivate durch das 2,5-Dichlor- bzw. 2,5-Dibrom-terephthallylchlorid, so gelangt man in analoger Reaktion zu den Verbindungen XVI u. XVII in Ausbeuten von 91 bzw. 85% d. Th..

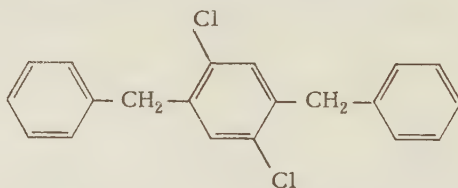


XVI

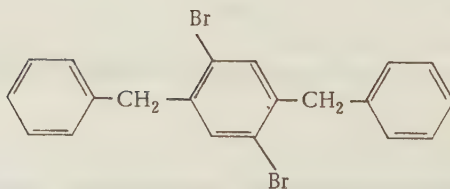


XVII

Zu dem 2',5'-Dichlor-p-dibenzylbenzol XVIII und 2',5'-Dibrom-p-dibenzylbenzol XIX gelangt man, wenn man die Diketone XVI und XVII wie das Monochlor-terephthalophenon XI reduziert.



XVIII



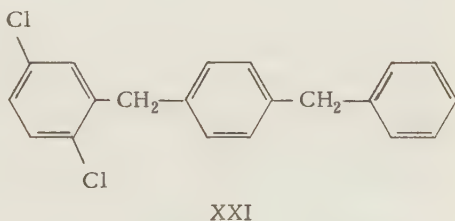
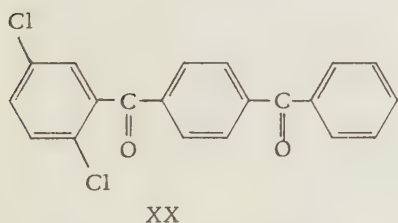
XIX

Da bei der Reduktion des 2'-Monobrom-terephthalophenons das gewünschte Endprodukt nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnte, war im Falle der Reduktion des 2', 5'-Dibrom-terephthalophenons auch mit erheblichen Schwierigkeiten zu rechnen. Glücklicherweise zeigte sich, dass das schmierige braune Rohprodukt, wenn auch unter grossem Verlust, in die reine Verbindung XIX überzuführen ist.

3. Die Synthese einer Perlschnurverbindung mit zwei Halogensubstituenten im äusseren Kern.

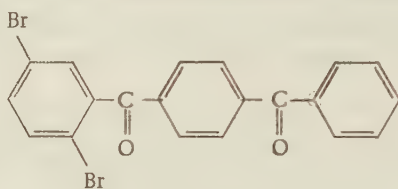
Der Aufbau einer solchen Verbindung sollte im Sinne der Ausführungen auf Seite 9 über das 2, 5-Dichlor-4'-methyl-benzophenon erfolgen, das seinerseits aus p-Toluylsäurechlorid und p-Dichlorbenzol gewonnen wird.

p-Dichlorbenzol lässt sich nach F. KLAGES u. L. SÜSS (8) erst unter wesentlich schärferen Bedingungen nach Friedel-Crafts substituieren als Benzol. Bei der Umsetzung mit p-Toluylsäurechlorid erwies es sich infolgedessen als zweckmässig mit einem grossen Überschuss an p-Dichlorbenzol zu arbeiten und die Temperatur bis 190° zu steigern. Unter diesen Umständen tritt wohl teilweise Verharzung ein, doch kann das gewünschte Benzophenonderivat noch zu 80% d. Th. isoliert werden. Es steht somit für die weitere Oxydation zur 2, 5-Dichlor-p-benzoylbenzoesäure, die mit Chromtrioxyd in Eisessig erfolgt, in ausreichender Menge zur Verfügung. (Ausb. 68% d. Th.). Nach Chlorierung mit Thionylchlorid führte die zweite Friedel-Crafts-Synthese mit Benzol als Reaktionspartner ohne Schwierigkeiten zu dem gewünschten 2, 5-Dichlor-terephthalophenon XX. Wie in den vorhergehenden Versuchen, wirkt sich auch hier ein Überschuss an Benzol günstig aus, da es zugleich als Lösungsmittel dient.



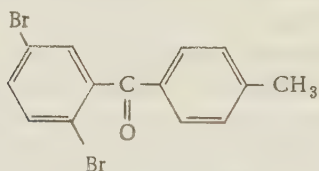
Bei der Reduktion des Diketons XX nach Huang-Minlon gelangt man zum öligen 2, 5-Dichlor-p-dibenzylbenzol XXI.

Auf analogem Wege vom p-Dibrombenzol und p-Toluylsäurechlorid aus zum 2, 5-Dibrom-terephthalophenon XXII zu gelangen, war nicht möglich.

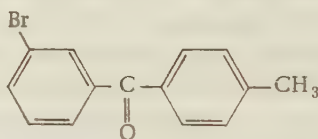


XXII

Die Substitution des p-Dibrombenzols geht nämlich noch schwerer vor sich als die des p-Dichlorbenzols. Beim Steigern der Reaktionstemperatur bis zum Siedepunkt des p-Dibrombenzols (219^o) überwiegen Verharzungsprodukte in einem solchen Ausmass, dass das erwartete 2, 5-Dibrom-4'-methyl-benzophenon XXIII nicht mehr isoliert werden konnte.



XXIII



XXIV

Beim Arbeiten in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurde nach längerer Reaktionsdauer eine Substanz vom Schmp. 138-141^o erhalten. Die Br-Analyse näherte sich jedoch mehr der für C₁₄H₁₁OBr erwarteten. In der Annahme, dass die Bromabspaltung aus sterischen Gründen in o-Stellung zu dem eintretenden Toluyrest erfolgt, dürfte es sich bei der erhaltenen Verbindung um das 3-Monobrom-4'-methyl-benzophenon XXIV handeln. Die gleiche Erscheinung einer Bromabspaltung wurde von F. KLAGES u. H. WAGNER (9) bei der Umsetzung des Terephthalylchlorids mit p-Dibrombenzol festgestellt.

C. Kryoskopische Messungen.

Die bei den vorstehend beschriebenen Synthesen erhaltenen Diketone I und IV, die Kohlenwasserstoffe II und VII sowie die Halogendiketone XI, XII, XVI, XVII, XX und schliesslich auch die Halogenkohlenwasserstoffe XIII, XVIII, XIX und XXI waren Perlschnurverbindungen im oben definierten Sinne. Sie wurden sämtlich in Benzol und Dioxan als Lösungsmittel auf ihr osmotisches Verhalten hin untersucht. Alle Verbindungen zeigen in beiden Lösungsmitteln den Perlschnur-

Effekt; gegenüber den früheren Beobachtungen von F. KLAGES u. Mitarbeitern (10-15) traten keine wesentlichen Unterschiede auf.

Die erhaltenen Gefrierpunktserniedrigungen sind in den Abbildungen 1-26 im log. Masstab in Abhängigkeit von den ebenfalls im log. Masstab eingetragenen Substanzkonzentrationen wiedergegeben. Bei einer derartigen Wiedergabe ordnen sich alle dem gleichen Molekulargewicht entsprechenden ΔT -Werte auf um 45° geneigte Geraden an, die zum Zwecke der besseren Vergleiche für die jeweilige Molekulargewichtsstufe M, $2M/3$, $M/2$ und $M/3$ angeführt sind.

Sie lassen folgende Gesetzmässigkeiten erkennen:

1. In Übereinstimmung mit den von H. PANNI (15) erzielten Messergebnissen an Di-tetramethyl-p-dibenzyl-benzol, ω, ω' -Di-tetrahydro-anthranyl-p-diäthylbenzol und ω, ω' -Dinaphtyl-p-diäthylbenzol, konnte der Perlschnur-Effekt zum vierten Male für reine Kohlenwasserstoffe bestätigt werden und damit dürfte die Unabhängigkeit des Effektes vom chemischen Aufbau der Moleküle bewiesen sein.
2. Die Belastung der Brücken-C-atome mit Sauerstoff in den Diketonen I, IV, XI, XII, XVI, XVII und XX, durch die der Gewichtsunterschied zwischen den Ringbausteinen und Atombrücken vermindert wird, scheint ohne wesentlichen Einfluss auf den Effekt zu sein.
3. Zwischen dem Diketon IV und dem Kohlenwasserstoff VII mit nur je einer tert. Butylgruppe in den äusseren Kernen und dem Diketon I und dem Kohlenwasserstoff II mit je zwei tert. Butylresten in den äusseren Kernen, bestehen keine wesentlichen Unterschiede im osmotischen Verhalten, obgleich das mittlere Bausteingewicht von 170 bzw. 160 bei den tetrasubstituierten Verbindungen, auf 132 bzw. 123 bei den disubstituierten Verbindungen vermindert wird. Immerhin scheint bei den Verbindungen mit nur zwei tert. Butylgruppen, die höchst erscheinbare Dissoziationsstufe von $1/3$ des wirklichen Molekulargewichts etwas schwerer aufzutreten.
4. Geht man weiterhin zu den Verbindungen über, in denen nur noch einer der drei Benzolkern durch Substituenten beschwert ist, so geht das Ausmass des Effektes zweifellos zurück. Nur noch bei den Diketonen XVI und XVII, deren mittlerer Ring mit zwei Halogenatomen beschwert ist, beobachtet man in einem der beiden Lösungsmittel ein Herabsinken des scheinbaren Molekulargewichtes auf $1/3$ des wirklichen Wertes. In allen anderen Fällen wird das scheinbare Molekulargewicht $1/2$ oder manchmal sogar $2/3$ auch bei grösserer Verdünnung kaum überschritten. Wie zu erwarten, scheint also der Effekt bei möglich gleichmässiger Verteilung der Substituenten über das Molekül am meisten begünstigt zu sein.
5. Allerdings werden die genannten Brüche nicht immer streng eingehalten. Zum Beispiel liegen viele Werte zwischen $M/3$ und $M/2$ bzw. $M/2$ und $2M/3$ oder $2M/3$ und M. Besonders auffallend ist schliesslich beim Bild 5, dass die durchschnittlichen Molekulargewichte bei niederer Konzentration ziemlich genau auf einer Geraden liegen, die trotz Vorliegens dreiteiliger Moleküle, nur etwa einem

viertel des wirklichen Molekulargewichts entspricht. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch schon von H. PANNI (15) gemacht. Da in diesem Falle die Abweichungen von der Theorie (d. h. von $M/3$) nur relativ gering sind und die Fehlergrenzen nicht weit überschreiten, kann man aufgrund dieser beiden Einzelfälle noch keine Schlüsse ziehen, ob das Perlschnurprinzip hier wirklich durchbrochen ist.

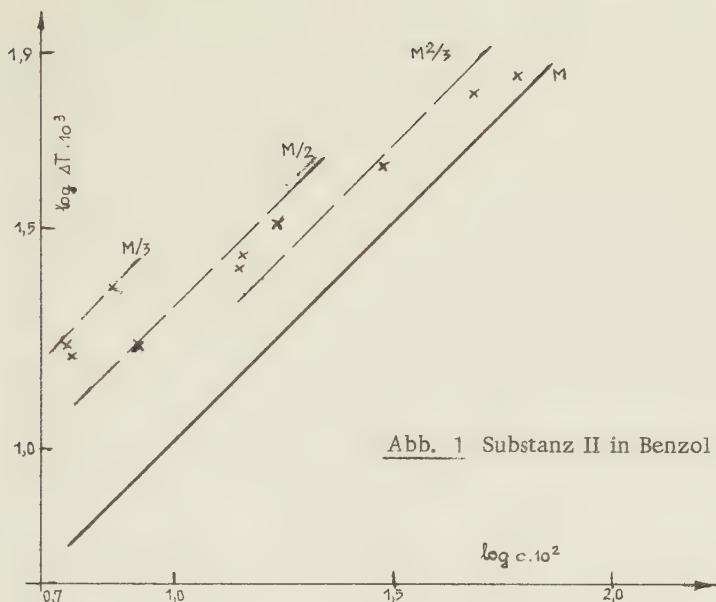


Abb. 1 Substanz II in Benzol

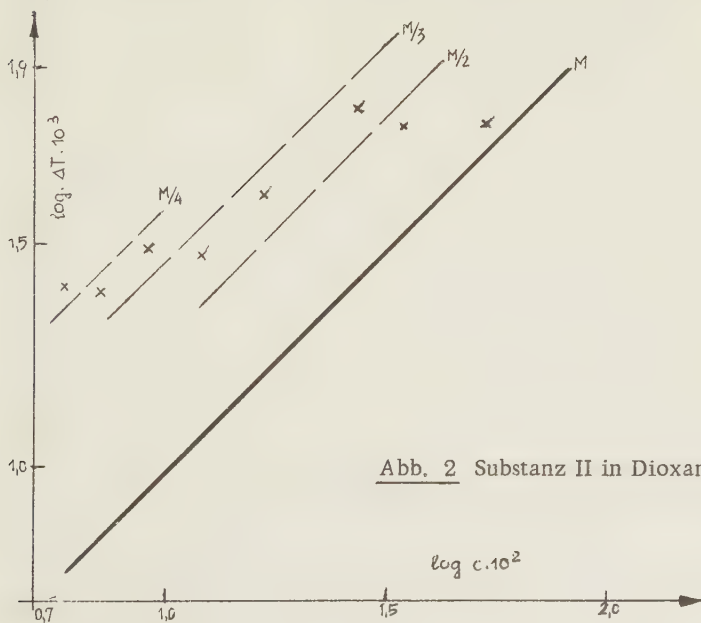


Abb. 2 Substanz II in Dioxan

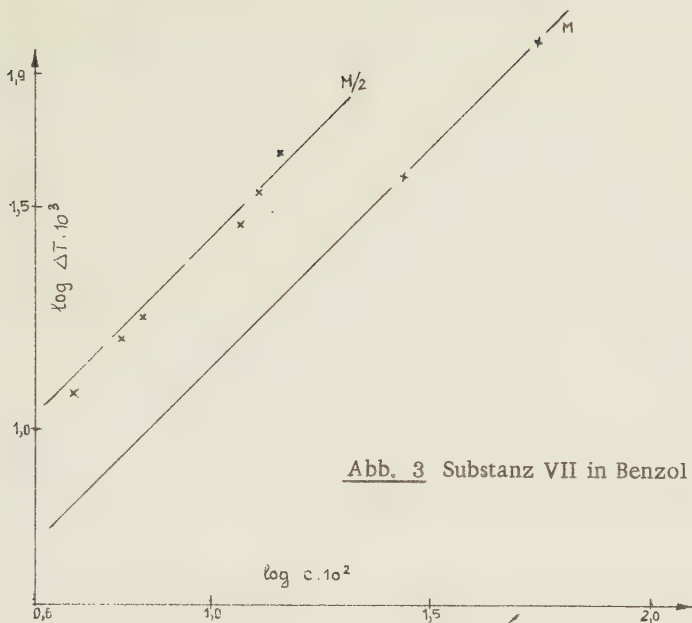


Abb. 3 Substanz VII in Benzol

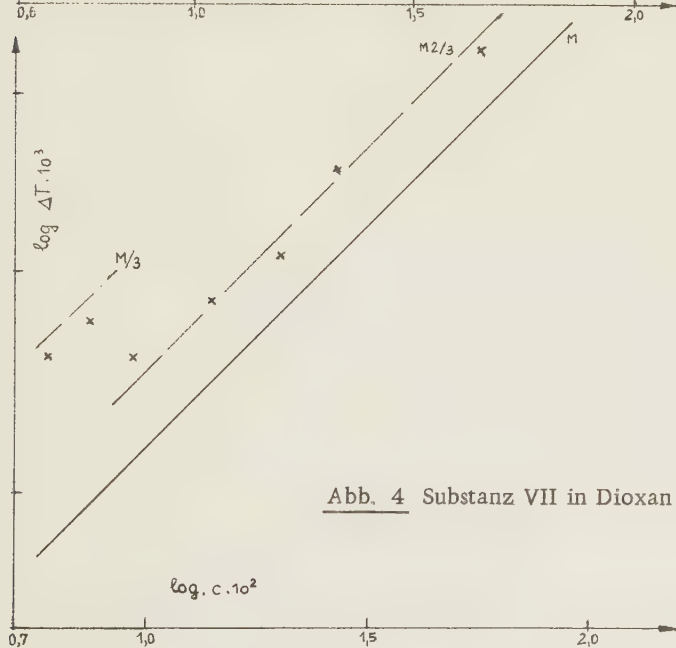


Abb. 4 Substanz VII in Dioxan

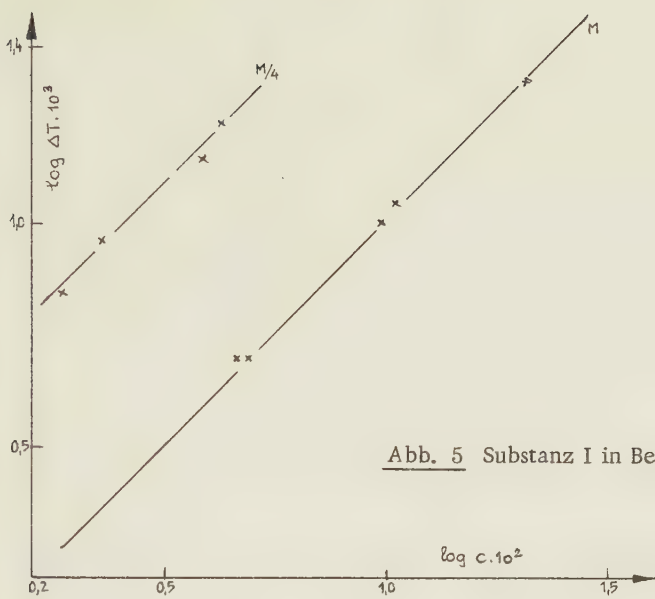


Abb. 5 Substanz I in Benzol

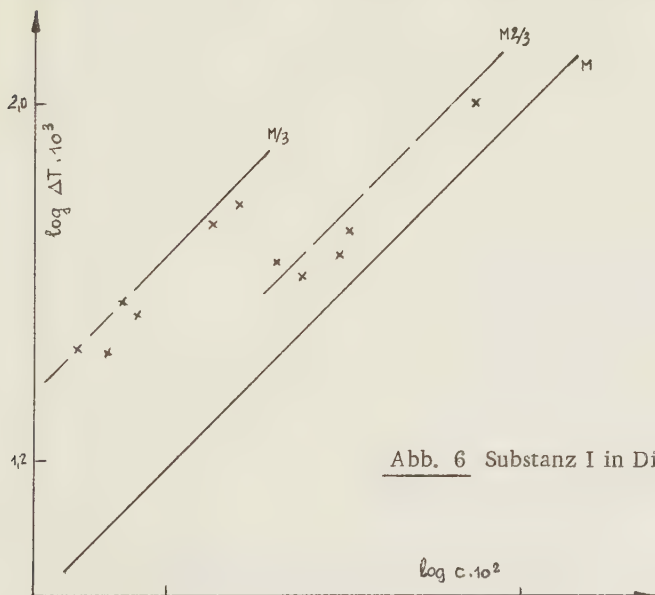


Abb. 6 Substanz I in Dioxan

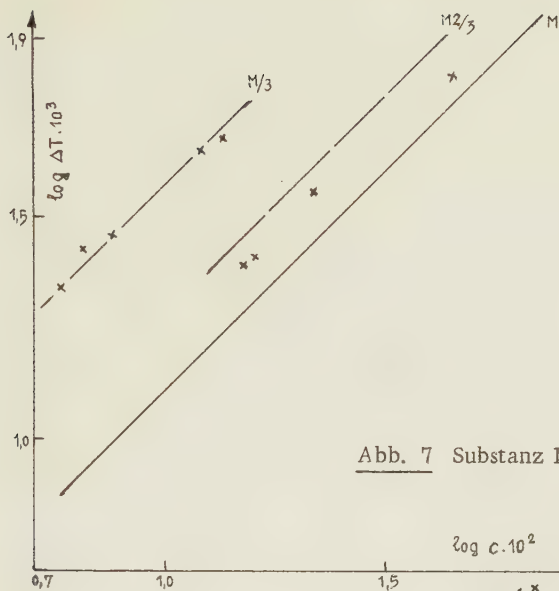


Abb. 7 Substanz IV in Benzol

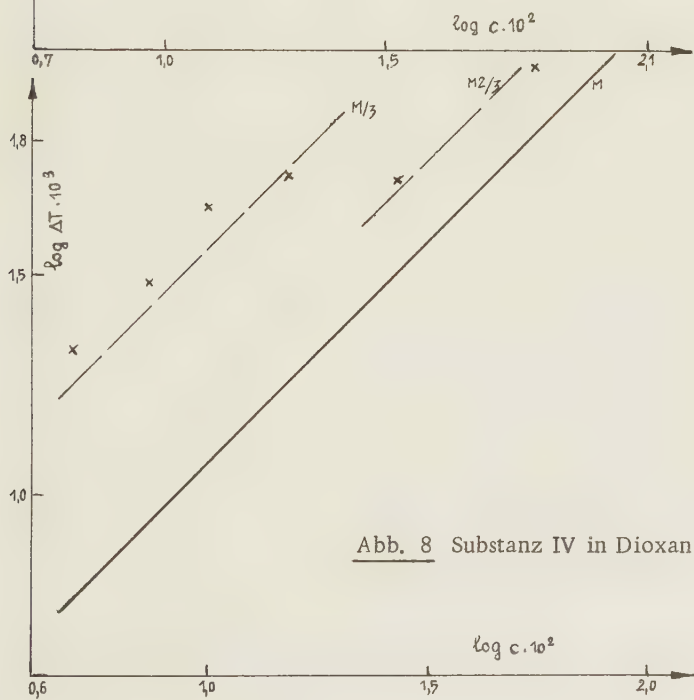


Abb. 8 Substanz IV in Dioxan

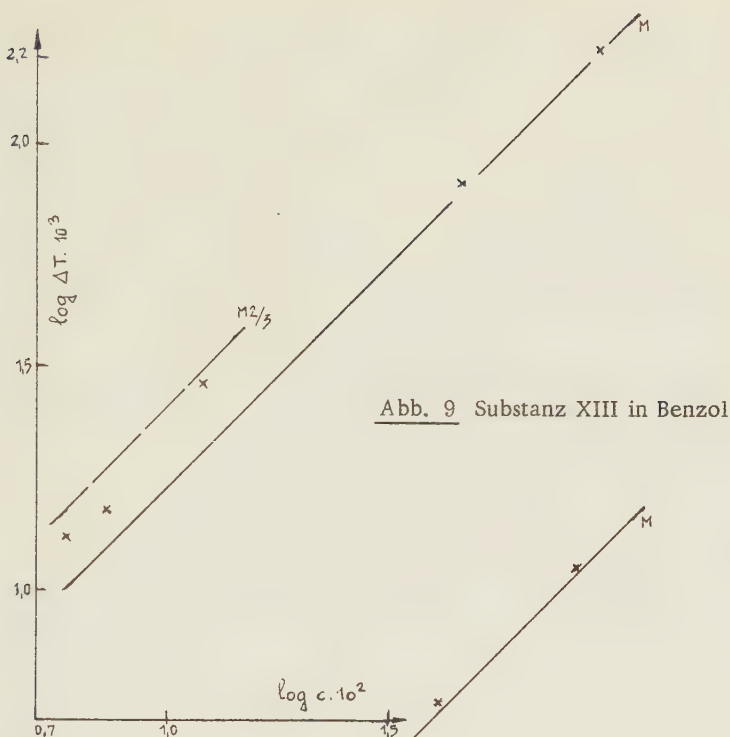


Abb. 9 Substanz XIII in Benzol

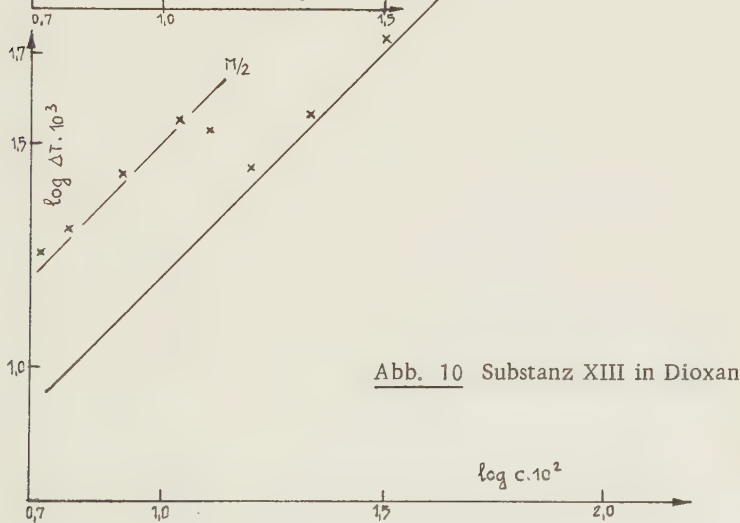


Abb. 10 Substanz XIII in Dioxan

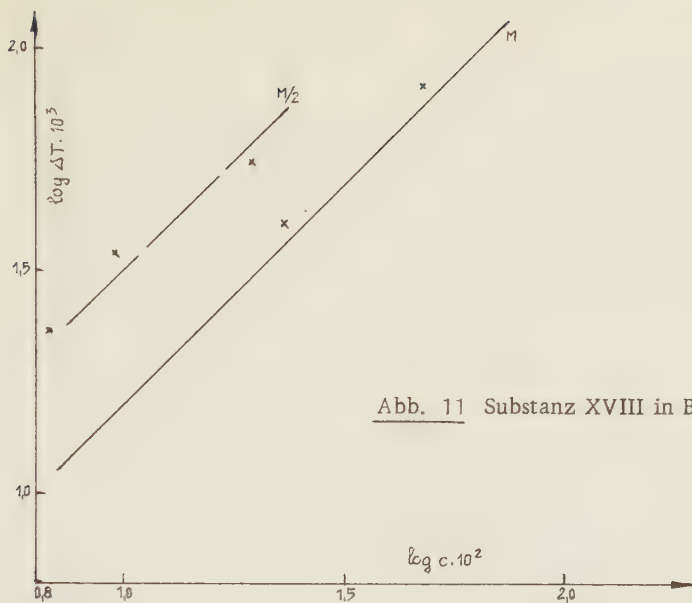


Abb. 11 Substanz XVIII in Benzol

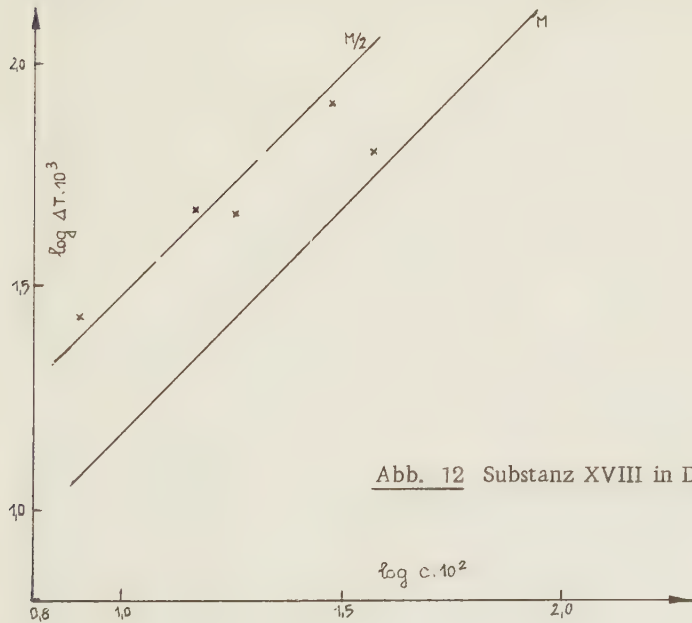


Abb. 12 Substanz XVIII in Dioxan

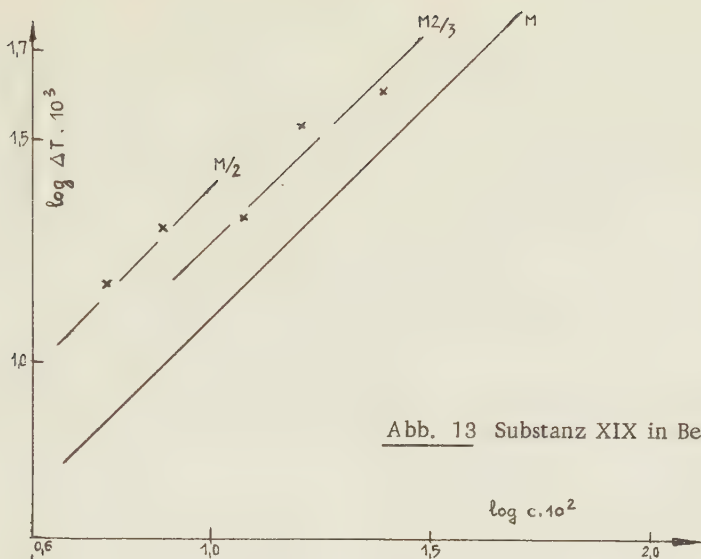


Abb. 13 Substanz XIX in Benzol

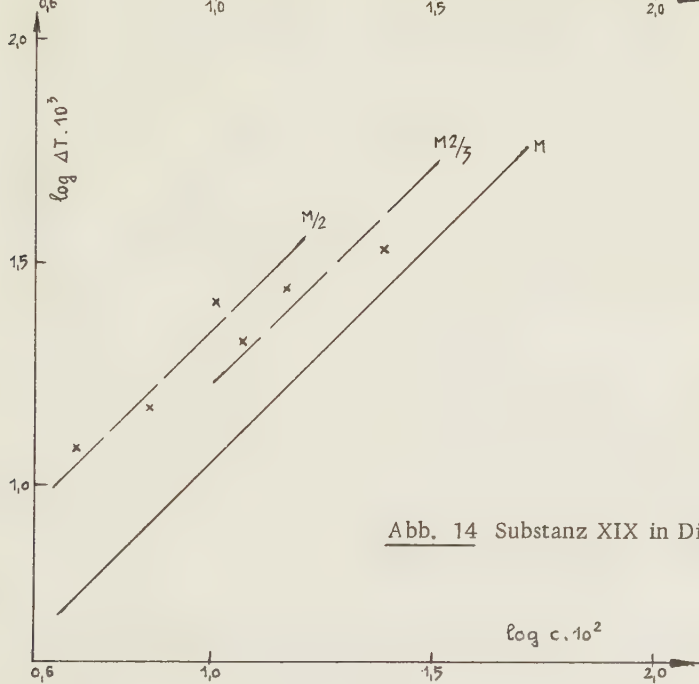


Abb. 14 Substanz XIX in Dioxan

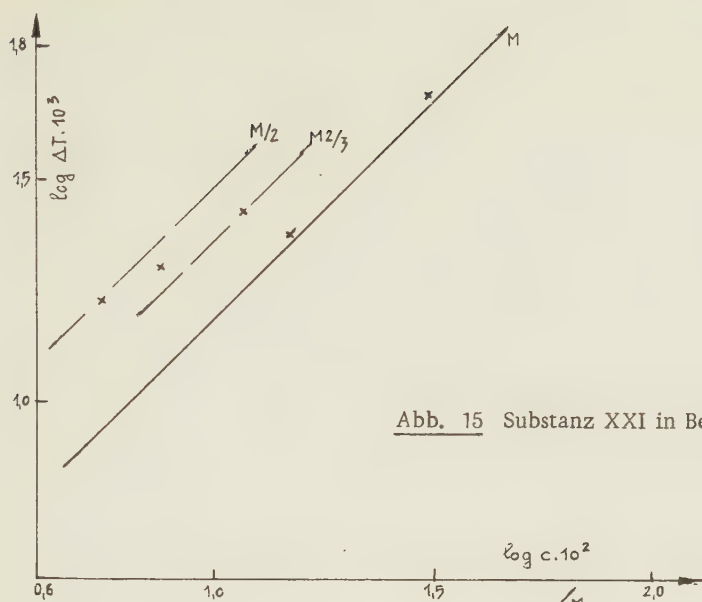


Abb. 15 Substanz XXI in Benzol

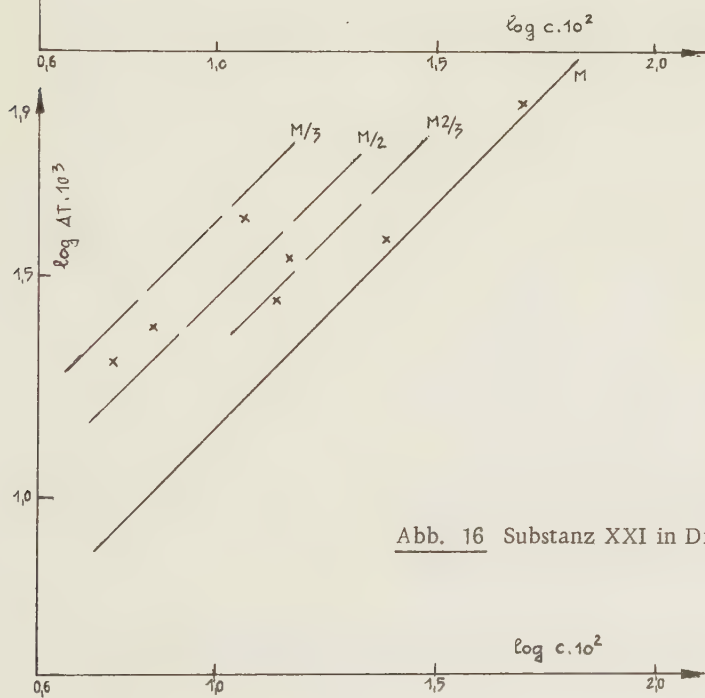


Abb. 16 Substanz XXI in Dioxan

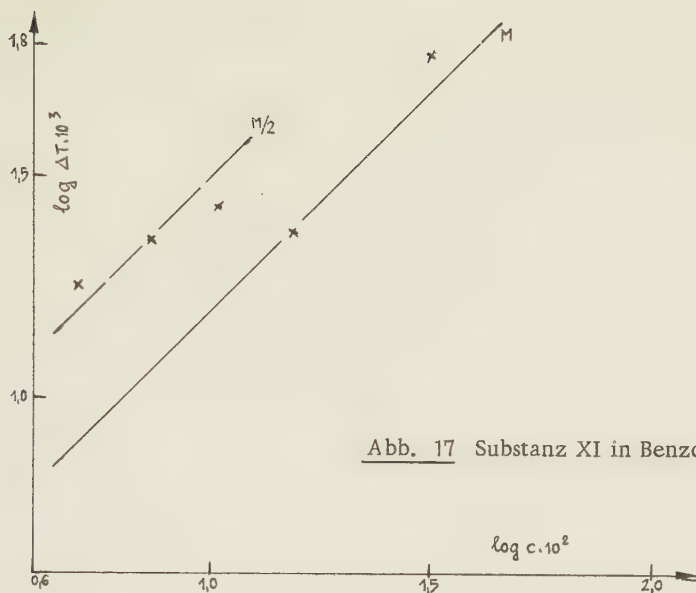


Abb. 17 Substanz XI in Benzol

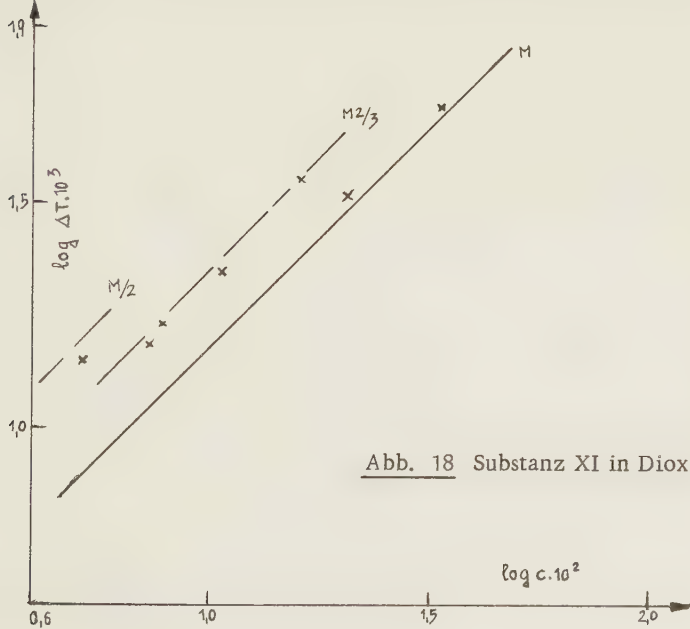


Abb. 18 Substanz XI in Dioxan

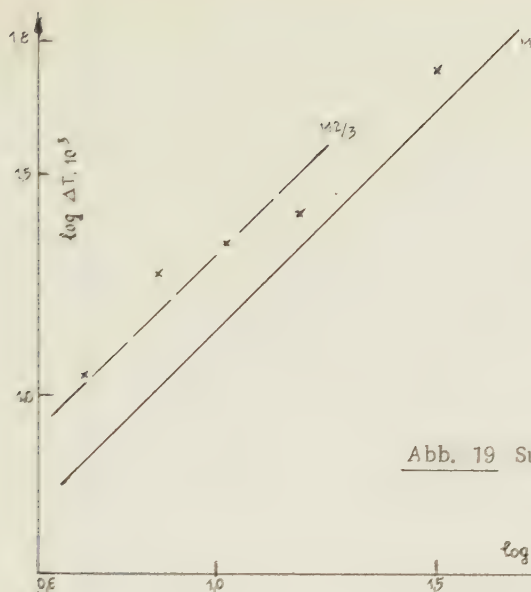


Abb. 19 Substanz XII in Benzol

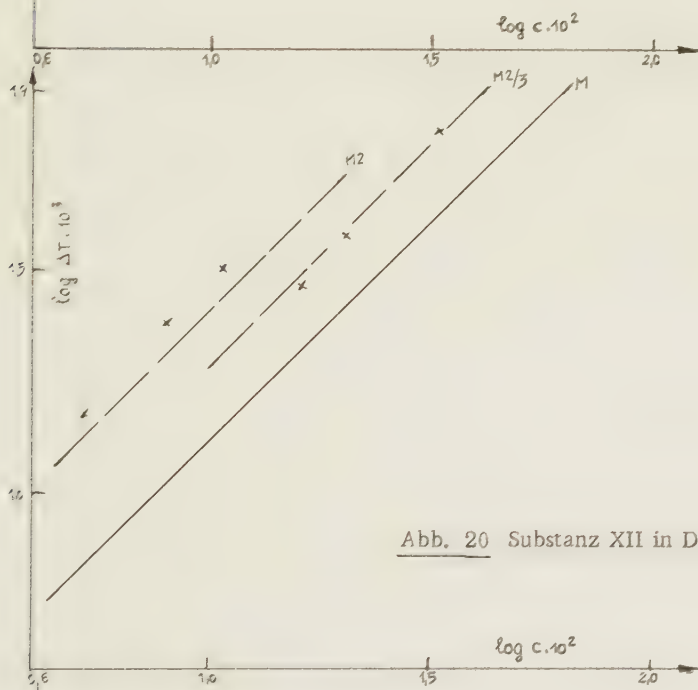


Abb. 20 Substanz XII in Dioxan

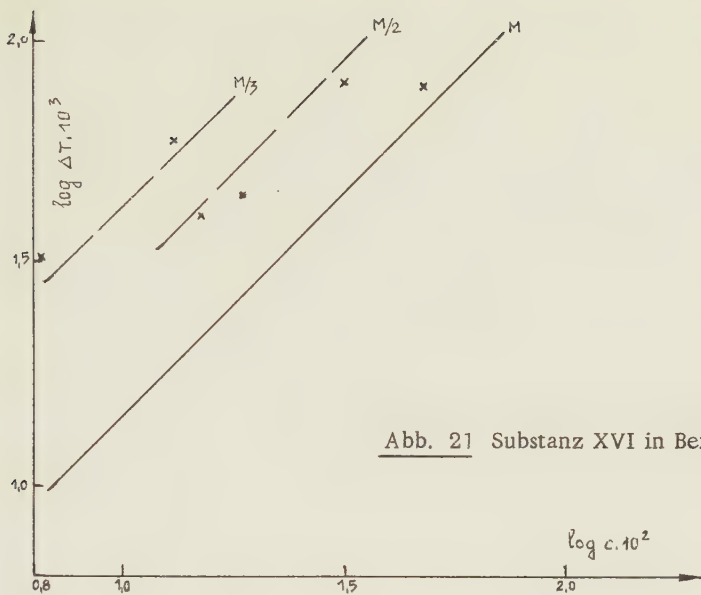


Abb. 21 Substanz XVI in Benzol

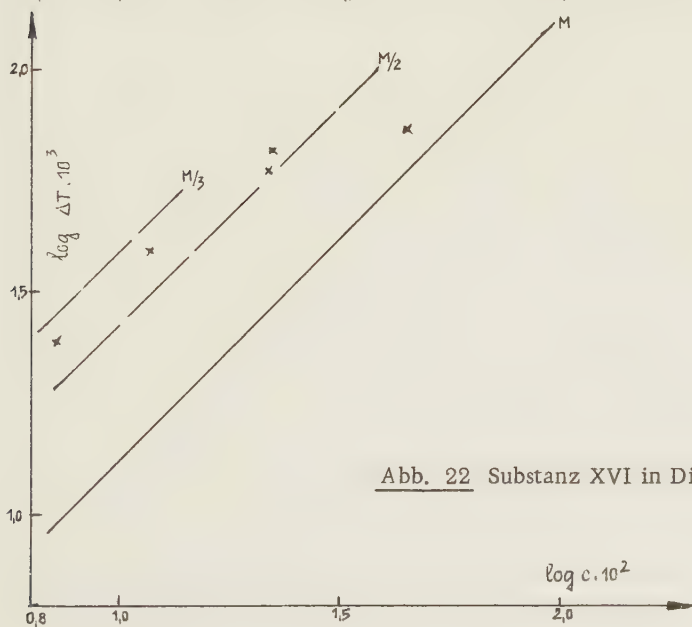


Abb. 22 Substanz XVI in Dioxan

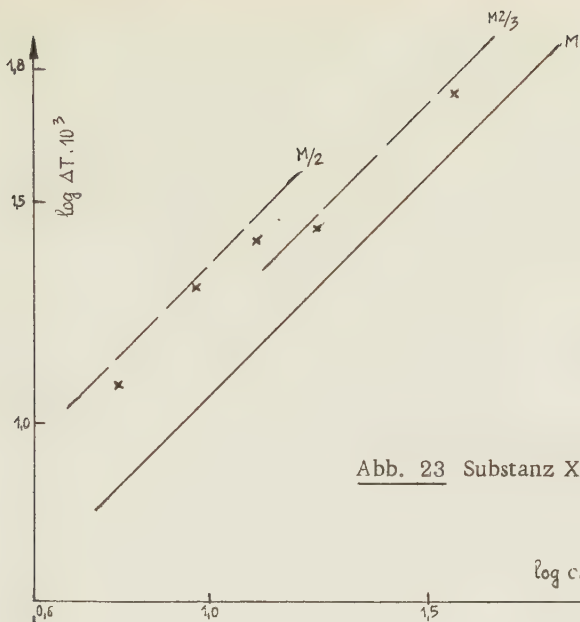


Abb. 23 Substanz XVII in Benzol

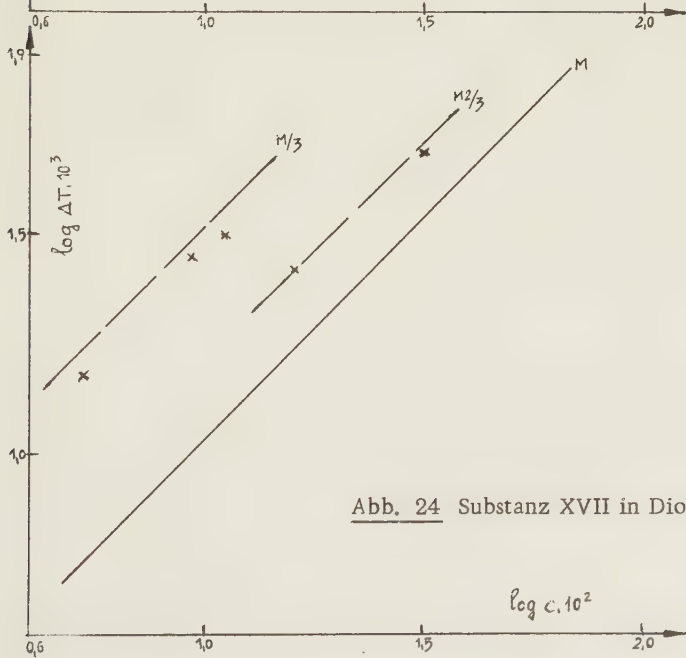


Abb. 24 Substanz XVII in Dioxan

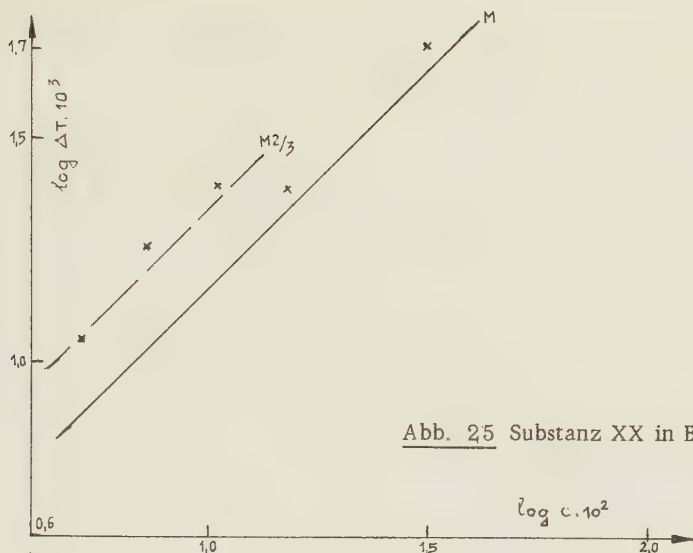


Abb. 25 Substanz XX in Benzol

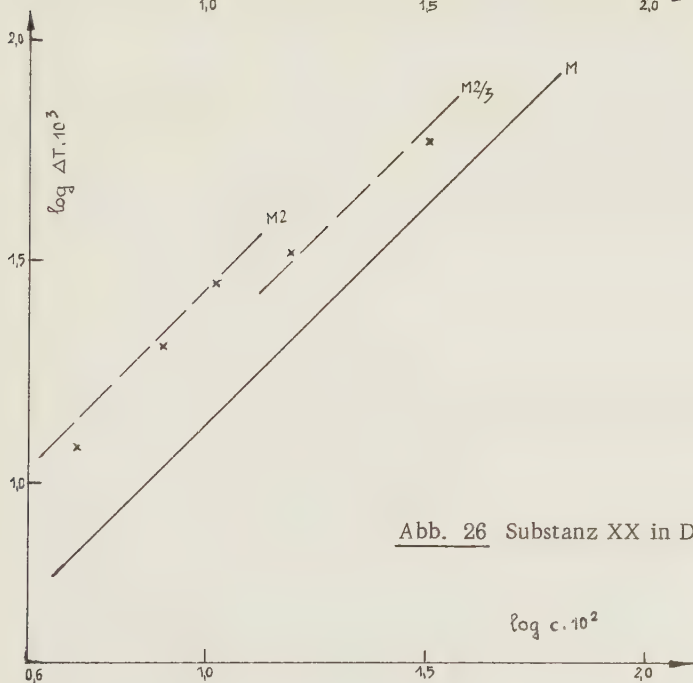


Abb. 26 Substanz XX in Dioxan

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung von p-Di-t-butylbenzol.

Die von W. H. C. RUEGGERBERG u. M. L. CUSHING angegebene Darstellungsvorschrift (16) konnte durch folgende Abänderungen in der Ausbeute um 20% verbessert werden:

Zu 39 g Benzol und 74 g t-Butylalkohol, die sich in einem 500 ccm Dreihalskolben befinden, der mit abgedichtetem mechanischen Rührwerk, Thermometer, Tropftrichter und einem mit Calciumchloridrohr geschützten Gasableitungsrohr versehen ist, fügt man innerhalb zwei bis drei Stunden unter Rühren tropfenweise 128 g Chlorsulfonsäure hinzu. Dabei soll die Temperatur bei mässiger Eiskühlung des Reaktionsgefässes 5° nicht überschreiten. Anschliessend rührt man bei 5° so lange weiter, bis die zu Beginn der Reaktion eintretende Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat (ca. 6 bis 8 Stdn.). Die anfangs braunschwarze Mischung wird während der Reaktion zunehmend zäher und lässt sich schliesslich nur mehr schwer rühren. Zur Aufarbeitung giesst man das ziemlich feste Reaktionsprodukt in eine Eis-Wasser-Mischung, nutscht nach kurzem Stehen ab, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet hierauf über Calciumchlorid. Die noch etwas ölige Substanz geht bei der Destillation i. Vak. zwischen 135-160°/14 Torr über. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol werden schöne weisse Kristalle vom Schmp. 76° erhalten. Durch Einengen der Mutterlaugen können noch weitere Substanzmengen gewonnen werden. Sdp. 235-235,5°. Reinausbeute 50,0 g (= 53% d. Th.).

2. Darstellung von 2,5-Di-t-butyl-benzophenon.

In einem kleinen Dreihalskolben mit abgedichtetem mechanischen Rührwerk und einem durch ein Calciumchloridrohr geschützten Rückflusskühler werden 15,0 g p-Di-t-butylbenzol und 11,5 g Benzoylchlorid in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Innerhalb von 15 Minuten fügt man unter Rühren 13,0 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und rührt so lange weiter, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nahezu beendet ist. Dann wird der grösste Teil des Schwefelkohlenstoffs i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand giesst man zu ca. 200 ccm Eis-Salzsäure-Mischung und wäscht mit wenig Wasser nach. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als ein zähes Öl ab, das anschliessend einer Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil ballt sich zusammen und erstarrt beim Erkalten. Er wird in Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Der auch i. Vak. nicht destillierbare Eindampfrückstand dieser

ätherischen Lösung beginnt beim Anreiben mit Äthanol zum Teil zu kristallisieren. Die erhaltenen Kristalle werden nach Behandeln mit Aktivkohle aus Äthanol umkristallisiert. Das Filtrat wird eingeeengt und nochmals auf dieselbe Weise behandelt.

Schmp. 95° . Reinausbeute 6,0 g (= 25% d. Th.).

$C_{21}H_{26}O$ (294, 418)

Ber. : C 85, 66 H 8, 90

Gef. : C 85, 42 H 8, 63

Molekulargewicht n. Rast: 295, 0 u. 290, 3

3. Umsetzung von Terephthalsäuredichlorid mit p-Di-t-butylbenzol zu 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-terephthalophenon und Di-t-butyl-terephthalophenon.

In der in Versuch 2 angegebenen Apparatur werden 32,0 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid innerhalb einiger Minuten zu einer Mischung von 38,0 g p-Di-t-butylbenzol, 20,0 g Terephthalsäuredichlorid und 200 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Bei einer Arbeitstemperatur (Bad) von $5-10^{\circ}$ und heftiger Rührung setzt die Chlorwasserstoffentwicklung nach etwa einer halben Stunde ein und ist erst nach ungefähr 40 bis 50 Stdn. beendet. Während der Reaktion wird der Kolbeninhalt zunehmend dunkler. Zur Aufarbeitung wird der Schwefelkohlenstoff i. Vak. zum grössten Teil abdestilliert, und der Rückstand in einem Kolben auf eine Eis-Salzsäure-Mischung gegossen. Jetzt unterwirft man das Produkt so lange einer Wasserdampfdestillation, bis sich die öligen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsprodukte unter Klärung der Lösung zusammenballen. Sie erstarren nach dem Erkalten zu einer grün-braunen Masse. Die wässrige Lösung kann nunmehr abdekantiert und mit Äther ausgeschüttelt werden. Die feste glasige Masse wird in Äther gelöst, die beiden ätherischen Lösungen vereinigt und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis die eventuell noch vorhandene Terephthalsäure vollständig entfernt ist (Probe). Der als dickes braunes Öl verbleibende Eindampfrückstand des Äthers kristallisiert nach Anreiben mit Äthanol zum Teil aus. Durch Wiederholung dieser Operation (nach Eindampfen der Mutterlaugen) können noch zwei Nachfraktionen erhalten werden. Das anfallende, noch gelbbraun gefärbte Rohprodukt wird nach Umkristallisieren aus Äthanol und Kochen mit Aktivkohle zwar farblos, gibt sich aber durch seinen „Schmp.“ von $156-230^{\circ}$ als ein Gemisch zu erkennen. Ausbeute 6 g.

Die Zerlegung dieser Mischsubstanz gelingt durch Digerieren mit soviel kaltem Aceton, dass sie zu ca. dreiviertel in Lösung geht. In diesem Falle steigt der Schmelzpunkt des ungelöst bleibenden Rückstandes auf ca. 180° an. Durch mehrfacher Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich eine Substanz, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton einen Schmp. von $230-231^{\circ}$ zeigt. Im ganzen können einschliesslich der aus den Rückständen erhaltenen Nachfraktionen 1,5 g Reinsubstanz in Form von weissen Nadeln gewonnen werden.

Sie zeigen die Analysenwerte des 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-terephthalophenons.

$C_{36}H_{46}O_2$ (510, 728)

Ber.: C 84, 65 H 9, 07

Gef.: C 84, 51 H 8, 86

Molekulargewicht n. Rast: 502, 1 u. 511, 0

Nach möglichst weitgehender Abtrennung der hochschmelzenden Komponente kristallisieren aus den Filtraten auch Anteile aus, deren Schmelzpunkt durch Umkristallisieren nicht über 165-167° gesteigert werden kann. Sie fallen in etwa 5proz. Ausbeute in Form von weissen Blättchen an und zeigen die Analysenwerte eines Di-t-butyl-terephthalophenons.

$C_{28}H_{30}O_2$ (398, 520)

Ber.: C 84, 38 H 7, 58

Gef.: C 84, 7 H 7, 69

Molekulargewicht n. Rast: 376, 2 u. 388, 0

Ein dritter Teil des Reaktionsproduktes kann schliesslich überhaupt nicht mehr in eine einheitlich schmelzende Substanz übergeführt werden. Alles in Allem werden folgende Ausbeuteverhältnisse beobachtet:

Substanz vom Schmp. 230-231° 1, 5 g (= 2% d. Th.)

Substanz vom Schmp. 165-167° 2, 0 g (= 5% d. Th.)

Nichttrennbares Gemisch 2, 5 (= 5% d. Th.)

(„Schmp.“ 156-230°)

4. Versuch zur Reduktion des 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-terephthalophenons nach Huang-Minlon.

4, 0 g Tetra-t-butyl-terephthalophenon, 25 ccm Diäthylenglykol und 20 ccm 80proz. Hydrazinhydratlösung wurden bei 140-150° Ölbadtemperatur 16 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man das Reaktionsprodukt mit 1, 0 g gepulvertem Ätznatron und steigerte die Badtemperatur nach Entfernung des Rückflusskühlers innerhalb einer Stunde auf 200°. Diese Temperatur wurde drei Stunden lang beibehalten, und anschliessend die abgekühlte Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein brauner öliges Stoff abschied. Es gelang nicht die Substanz zur Kristallisation zu bringen. Man erhielt stets wieder ein öliges Produkt.

5. Reduktion des 2, 5, 2", 5"-Tetra-t-butyl-terephthalophenons mit Lithium-aluminiumhydrid.

a) In absolutem Äther

2, 0 g des Diketons I wurden in einem 500 ccm Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührwerk sowie einem mit Calciumchloridrohr geschützten Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, in 100 ccm abs. Äther gelöst. Von dem verwendeten käuflichen Lithiumaluminiumhydrid, das sich in Äther sehr schlecht löst, suspendierte man 0, 4 g in 100 ccm trockenem Äther und liess es langsam unter Rühren aus dem Tropftrichter zur Lösung des Tetra-t-butyl-terephthalophenons hinzutropfen. Anschliessend wurde unter Rühren 15 Stdn. am Rückflusskühler gekocht und nach dieser Zeit etwa 80% des Äthers abdestilliert. Das Konzentrat goss man daraufhin auf Eiswasser und fügte konzentrierte Salzsäure hinzu. Es fiel eine weisse Substanz aus, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 180-185° schmolz. Auch durch mehrfaches Umkristallisieren konnte kein scharfer Schmp. erzielt werden. Die Bestimmung von aktiven Wasserstoff ergab, dass nur 50% der Ketogruppen zu den entsprechenden Carbinolgruppen reduziert wurden:

$C_{36}H_{50}O_2$ (514, 760)

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: Ber. OH 6, 6 Gef. OH 3, 3

Molekulargewicht n. Rast: 438, 0 u. 460, 6

b) In absolutem Tetrahydrofuran.

Zur Erzielung eines besseren Umsatzes wurde der Versuch unter genau den gleichen Bedingungen in zusammen 140 ccm abs. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel- bzw. Suspensionsmittel durchgeführt. Nach 12stündigem Kochen am Rückflusskühler unter Rühren wird zur Aufarbeitung das Lösungsmittel weitgehend abgedampft und das Konzentrat, aus dem beim Erkalten das Diol zum Teil auskristallisiert, auf eine Eis-Salzsäure-Mischung gegossen. Es fällt eine weisse, zum Teil flockige Substanz aus, die nach kurzem Stehen abgenutscht und mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Das nunmehr reine Diol V kristallisiert aus Äthanol in schönen weissen Nadeln und schmilzt bei 215°. Reinausbeute 1, 8 g (= 90% d. Th.). Die Diolbildung verlief quantitativ.

$C_{36}H_{50}O_2$ (514, 760)

Ber.: C 83, 99 H 9, 79

Gef.: C 83, 80 H 9, 64

Molekulargewicht n. Rast: 506, 4 u. 516, 0

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff (in Anisol):

Ber.: OH 6, 6 Gef.: OH 6, 6

6. Darstellung von 2, 5, 2'', 5''-Tetra-t-butyl-p-dibenzylbenzol.

1, 8 g des Diols V versetzt man in einem 100 ccm Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, mit 3, 6 g fein gepulvertem Kaliumjodid, 50 ccm Eisessig und erhitzt zum Sieden. Bei Zugabe des Kaliumjodids tritt eine sofortige Jodausscheidung ein, die die Reaktionslösung gelb färbt und nach Zusatz von 4, 5 ccm unterphosphoriger Säure sofort wieder verschwindet. Dann wird 7 Stunden unter Rückfluss gekocht und danach der Eisessig bis auf ein Viertel seines ursprünglichen Volumens eingengt. Der erkaltete Rückstand wird auf Eiswasser gegossen und die schön weiss auffallende Substanz nach kurzem Stehen abgenutscht. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man schöne weisse Nadeln, die bei 129° schmelzen. Die vollständige Reduktion des Diols konnte durch das Verschwinden der Zerewitinoff-Reaktion bestätigt werden. Reinausbeute 1, 5 g (= 93% d. Th.).

C₃₆ H₅₀ O (482, 760)

Ber. : C 89, 56 H 10, 43

Gef. : C 89, 21 H 10, 63

Molekulargewicht n. Rast: 468, 9 u. 470

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: Ber. OH 0, 0 Gef. OH 0, 0

7. Die Reduktion des Di-t-butyl-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Tetrahydrofuran.

Die Reduktion des Di-t-butyl-terephthalophenons IV geschah nach Versuch 5 b. Das erhaltene Diol VI wird aus Äthanol umkristallisiert und fällt dabei in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 145° an. Reinausbeute 1, 8 g (= 90% d. Th.).

C₂₈H₃₄O₂ (402, 552)

Ber. : C 83, 51 H 8, 51

Gef. : C 83, 17 H 8, 82

Molekulargewicht n. Rast: 398, 0 u. 408, 5

Aktiver Wasserstoff n. Zerewitinoff (in Anisol): Ber. OH 8, 4 Gef. OH 8, 39

8. Darstellung von Di-t-butyl-p-dibenzylbenzol.

Die Versuchsanordnung und Ausführung der Reduktion des Diols VI geschah nach Versuch 6 (S. 21). Das erhaltene Di-t-butyl-p-dibenzylbenzol wird nach dem Umkristallisieren aus Äthanol in Form weisser Nadeln erhalten. Schmp. 94°. Reinausbeute 1, 5 g (= 93% d. Th.).

C₂₈ H₃₄ (370, 552)

Ber. : C 90, 75 H 9, 25

Gef. : C 90, 33 H 8, 99

Molekulargewicht n. Rast: 365, 7 u. 380, 0

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff: Ber. OH 0, 0 Gef. OH 0, 0

9. Umsetzung von p-Phenylen-diessigsäure-dichlorid mit p-Di-t-butylbenzol.

Zu 6,0 g p-Phenylen-diessigsäure-dichlorid, 9,8 g Di-t-butylbenzol und 30 ccm Schwefelkohlenstoff, die sich in der in Versuch 2 (S. 17) beschriebenen Apparatur befinden, wurden innerhalb weniger Minuten unter Rühren 9,6 g wasserfreies, fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Anschliessend rührte man bei Zimmertemperatur bis zur fast vollständigen Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Zur Aufarbeitung wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand auf eine Eis-Salzsäure-Mischung gegossen und danach so lange einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis er sich unter Klärung der Lösung zusammenballte. Er erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse, die mit Äther aufgenommen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, und der Äther nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wieder abgedampft. Der ölige Eindampfrückstand liess sich zwar durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation bringen, ergab aber nur eine braune Substanz die zwischen 100 und 200° schmolz. Sie konnte nicht gereinigt und in ein Produkt mit einheitlichem Schmelzpunkt übergeführt werden. Bei einem zweiten Ansatz, der unter sonst gleichen Bedingungen bei 5-10° durchgeführt wurde, entstand das gleiche Reaktionsprodukt.

10. Umsetzung von Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure-dichlorid mit p-Di-t-butylbenzol.

Zu einer Mischung von 6,5 g Diphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid, 10,0 p-Di-t-butylbenzol und 200 ccm Schwefelkohlenstoff, die sich in der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur befinden, werden innerhalb einiger Minuten unter Rühren 7,0 g wasserfreies, fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt. Bei Zimmertemperatur und andauerndem heftigem Rühren, setzt die Chlorwasserstoffentwicklung nach ca. einer Stunde ein und ist erst nach etwa 60 Stdn. beendet. Die Aufarbeitung geschieht wie in Versuch 3 (S. 18). Der Eindampfrückstand der vereinigten ätherischen Lösungen kann durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht werden. Die in einer Ausbeute von 0,5 g anfallenden Kristalle werden durch wiederholtes Kochen mit Aktivkohle in Äthanol entfärbt. Sie erwiesen sich als ein zwischen 180-245° schmelzendes Gemisch, das sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Dioxan in zwei einheitliche Substanzen vom Schmp. 212 und 252° zerlegen lässt.

Die bei 212° schmelzende Substanz A kristallisiert in Form weisser Blättchen und fällt in einer Ausbeute von 40,0 mg an. Aufgrund ihrer Analysenwerte wurde sie als das Diketon der Struktur IX identifiziert.

$C_{34}H_{34}O_2$ (474,612)

Ber. : C 86,03 H 7,22

Gef. : C 85,94 H 7,49

Molekulargewicht n. Rast: 465,7 u. 480,0

Die in einer Ausbeute von 30,2 mg anfallende Substanz B kristallisiert in weissen Nadeln, die einen Schmp. von 252° zeigen. Die Analysenwerte wichen z. T. erheblich von denen für das Diketon X berechneten ab. Für die mit ihnen im Einklang stehende Summenformel $C_{32}H_{26}O_2$ konnte bisher keine vernünftige Strukturformel aufgestellt werden.

$C_{42}H_{50}O_2$ Diketon X (586,820)	Ber.: C 85,96 H 8,58
$C_{32}H_{26}O_2$ (442,528)	Ber.: C 86,85 H 5,92
	Gef.: C 86,81 H 6,08

Molekulargewicht n. Rast: 497,0 u. 520,0

11. Darstellung von 2-Monochlor-terephthalsäure.

Die von F. AHRENS (17), M. FILETTI u. F. CROSA (18) sowie N. AUWERS u. HARRES (19) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel wie folgt verbessert werden:

50,0 g 2-Monochlor-p-xylol werden in einem 2 Liter-Dreihalskolben mit einer Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 1800 ccm destilliertem Wasser unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt und ca. 17 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Die anfangs violette Färbung weicht einer schwarzen, und der Kolben beschlägt sich zu Beginn der Reaktion mit einer metallisch glänzenden Schicht, die später wieder verschwindet. Das ausgefallene Mangandioxyd wird noch heiss abgenutscht und einige Male mit heissem, destilliertem Wasser gewaschen. Das durch überschüssiges Kaliumpermanganat noch violett gefärbte Filtrat wird mit 30proz. Perhydrol bis zur Entfärbung versetzt und mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die 2-Monochlor-terephthalsäure ausfällt. Reinausbeute nach Umkristallisieren aus destilliertem Wasser 50,2 g (= 68% d. Th.).

12. Darstellung von 2-Monochlor-terephthalylchlorid.

Die von F. AHRENS (17) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel wie folgt verbessert werden:

In einem mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehenen Rundkolben werden zu 80,0 g 2-Monochlor-terephthalsäure 250 g Thionylchlorid hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluss ca. einen Tag lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abklingen der Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydentwicklung wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der im Kolben verbleibende Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Sdp. 154-156°/15 Torr. Reinausbeute 90,4 g (= 95% d. Th.).

13. Darstellung von 2'-Monochlor-terephthalophenon.

In der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur werden zu 90,0 g 2-Monochlor-terephthalychlorid und 300 ccm absolutem Benzol innerhalb von 10 Minuten 126 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nun erhitzt man langsam auf Siedetemperatur. Die Chlorwasserstoffentwicklung wird mit der Temperatursteigerung immer heftiger und ist nach 8-10stündigem Erhitzen am Rückflusskühler unter Rühren nahezu beendet. Das überschüssige Benzol wird zum grössten Teil abdestilliert, der Rückstand auf eine Eis-Salzsäure-Mischung gegossen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Erkalten des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteils nuschts man ab, wäscht mit Wasser gut nach und löst die erhaltene Substanz in Äther. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Natronlauge aus und trocknet sie mit Calciumchlorid. Der Eindampfrückstand der ätherischen Lösung kann mit Eisessig zur Kristallisation gebracht und anschliessend durch Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel mit Aktivkohle gereinigt werden. Weisse Kristalle vom Schmp. 100-101°. Reinausbeute 95,1 g (= 78% d. Th.).

$C_{20}H_{13}ClO_2$ (320,761)

Ber.: Cl 11,05

Gef.: Cl 10,78

Molekulargewicht n. Rast: 314,0

14. Darstellung von 2'-Monochlor-p-dibenzylbenzol nach Huang-Minlon.

20,0 g 2'-Monochlor-terephthalophenon, 100 ccm ca. 100proz. Hydrazinhydrat und 100 ccm Diäthylenglykol werden bei 150-160° Ölbadtemperatur 12 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler erhitzt. Danach lässt man etwas Erkalten, versetzt mit 3 g gepulvertem Ätznatron und steigert die Badtemperatur nach Entfernung des Rückflusskühlers langsam auf 200°. Diese Temperatur wird ca. 3 Stdn. lang beibehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist. Die abgekühlte Reaktionslösung giesst man auf eine Eis-Wasser-Mischung, wobei sich ein braunes Öl abscheidet. Dieses wird von der wässrigen Phase abgetrennt, in Äther gelöst, und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Calciumchlorid eingedampft. Das zurückbleibende Öl geht i. Vak. bei 2410/12 Torr farblos über. Auch das Destillat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Reinausbeute 15,0 g (= 82% d. Th.).

$C_{20}H_{17}Cl$ (292,793)

Ber.: Cl 12,10

Gef.: Cl 11,90

Molekulargewicht n. Rast: 295

15. Darstellung von 2-Monobrom-terephthalsäure.

Die von A. S. WHEELER u. E. CONSTABLE (20) sowie von M. FILETTI u. F. CROSA (21) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel wie folgt verbessert werden:

Eine Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 1800 ccm destilliertem Wasser wird zu 30,0 g 2-Monobrom-p-xylol, die sich in einem mit mechanischen Rührwerk versehenen 2-Liter-Dreihalskolben befinden, hinzugefügt. Unter andauerndem heftigem Rühren, kocht man nun zwei Tage lang am Rückflusskühler. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht wie bei der entsprechenden Chlorverbindung in Versuch 11 (S. 23). Aus Wasser oder Äthanol umkristallisiert fällt die 2-Monobrom-terephthalsäure in einer Reinausbeute von 25,2 g (= 64% d. Th.) an.

16. Darstellung von 2-Monobrom-terephthalylchlorid.

Die von H. FISCHLI (22) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel wie folgt verbessert werden:

In einem Rundkolben werden zu 53,0 g Monobrom-terephthalsäure 300 g Thionylchlorid hinzugefügt und ca. 1 1/2 Tage lang unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie bei Versuch 12 (S. 23). Das 2-Monobrom-terephthalylchlorid geht als farbloses Öl bei 158°/12 Torr über. Reinausbeute 60,2 g (= 98% d. Th.).

17. Darstellung von 2'-Monobrom-terephthalophenon.

Zu 50,0 g 2-Monobrom-terephthalylchlorid und 300 ccm abs. Benzol, die sich in der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur befinden, werden im Laufe einiger Minuten 55 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die eintretende Chlorwasserstoffentwicklung ist nach zweitägigem Kochen unter Rückfluss und Rühren nahezu beendet. Die Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt erfolgt am besten ganz langsam. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Versuch 13 (S. 24). Das zunächst braune Reaktionsprodukt kann durch Kochen mit Aktivkohle in Eisessig und Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel gereinigt werden. Weiße Kristalle vom Schmp. 105°. Reinausbeute 60,0 g (= 93% d. Th.).

$C_{20}H_{13}BrO_2$ (365,220)

Ber.: Br 21,88

Gef.: Br 21,77

Molekulargewicht n. Rast: 357,9

18. Versuch zur Reduktion des 2'-Monobrom-terephthalophenons.

a) Nach Huang-Minlon

15,0 g 2'-Monobrom-terephthalophenon, 125 ccm ca. 100proz. Hydrazinhydrat und 100 ccm Diäthylenglykol wurden bei 150-160° Ölbadtemperatur 15 Stdn. lang unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man mit 2,5 g gepulvertem Ätznatron und arbeitete wie in Versuch 14 (S. 24) weiter. Beim Aufgiessen auf die Eis-Wasser-Mischung schied sich ein schmierig braunes Produkt ab, das nach dem Abnutschen in einen öligen Zustand überging und auch nach dem Trocknen (in ätherischer Lösung) nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei der Vakuumdestillation erhielt man ebenfalls ein gelbes, öliges Produkt, das bei der Analyse einen zu geringen Bromwert aufwies. Bei Versuchen dieses Öl zur Kristallisation zu bringen, erhielt man aus Ligroin (80-110°) zum Teil eine verschmierte feste Substanz, die bei 70-78° schmolz und nicht analysenrein zu gewinnen war.

$C_{20}H_{17}Br$	(337, 252)	Ber.: Br 23, 60
		Gef.: Br 20, 40

Molekulargewicht n. Rast: 270, 5

b) Mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Tetrahydrofuran.

In der in Versuch 5 a (S. 20) angegebenen Apparatur wurden 10,0 g 2'-Monobrom-terephthalophenon in 170 ccm abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren langsam eine Suspension von 4,0 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm abs. Tetrahydrofuran hinzugegossen. Anschliessend wurde unter Rühren ca. 16 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht und danach das Lösungsmittel weitgehend abgedampft. Das Konzentrat goss man auf eine Eis-Salzsäure-Mischung, dabei fiel eine weisse Substanz aus, die abgenutscht, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurde. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol fiel die Substanz XV in weissen Nadeln an. Schmp. 171°. Reinausbeute 5,0 g (= 63% d. Th.).

$C_{20}H_{17}BrO_2$	(369, 252)	Ber.: Br 21, 64
$C_{20}H_{18}O_2$	(290, 344)	Ber.: Br 0, 0
		Gef.: Br 0, 0

Molekulargewicht n. Rast: 295

Aktiver Wasserstoff n. Zerewitinoff: I Ber. OH 9, 2
 II Ber. OH 11, 7
 Gef. OH 11, 6

19. Darstellung von 2', 5' -Dichlor-terephthalophenon.

Eine Lösung von 15,0 g 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid in 100 ccm abs. Benzol, die sich in der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur befindet, wird im Laufe einiger Minuten mit 18,0 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Alsdann erwärmt man langsam am Wasserbad. Bei etwa 30° setzt eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein, die bei langsamer Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt (2-3 Stdn.) immer heftiger wird. Nach weiterem 5stündigen Kochen unter Rückfluss und Rühren, ist die Gasentwicklung nahezu beendet. Nun wird wie in Versuch 13 (S. 24) weiterverfahren. Der Eindampfdruckstand des Äthers kann mit Äthanol zur Kristallisation gebracht werden. Durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 190°. Reinausbeute 18,2 g (= 91% d. Th.).

$C_{12}H_{10}Cl_2O_2$ (355, 210)

Ber.: Cl 19, 96

Gef.: Cl 20, 00

Molekulargewicht n. Rast: 345 u. 352

20. Darstellung von 2', 5' -Dichlor-p-dibenzylbenzol.

1,5 g 2', 5' -Dichlor-terephthalophenon, 50 ccm Diäthylenglykol und 15 ccm ca. 80proz. Hydrazinhydratlösung werden bei 150-160° Ölbadtemperatur 14 Stdn. lang unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Dabei fällt nach einiger Zeit aus der gelben Reaktionslösung eine weisse Substanz aus. Man lässt Erkalten, versetzt mit 1 g gepulvertem Ätznatron und verfährt wie in Versuch 14 (S. 24) weiter. Beim Aufgiessen auf eine Eis-Wasser-Mischung scheidet sich ein leicht braun gefärbter fester Stoff ab. Nach dem Abnutschen und Trocknen kommt man durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Äthanol zu schönen weissen, glänzenden Blättchen, die einen Schmp. von 85° zeigen. Reinausbeute 1,0 g (= 77% d. Th.).

$C_{20}H_{16}Cl_2$ (327, 242)

Ber.: Cl 21, 67

Gef.: Cl 21, 52

Molekulargewicht n. Rast: 335 u. 340

21. Darstellung von 2,5-Dibrom-terephthalsäure.

Die von A. CLAUS (23) und B. SCHULTZ (24) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel wie folgt verbessert werden:

Die Versuchsanordnung und Ausführung zur Herstellung dieser Verbindung ist die gleiche wie sie in Versuch 11 (S. 23) beschrieben ist. 50,0 g 2,5-Dibrom-p-xylol werden mit einer Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 1800 ccm destilliertem Wasser versetzt. Unter kräftigem Rühren wird ca. 3 Tage lang unter

Rückfluss gekocht. Die dabei erhaltene 2,5-Dibrom-terephthalsäure kann aus verdünntem Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 317°. Reinausbeute 39,1 g (= 49% d. Th.).

22. Darstellung von 2,5-Dibrom-terephthalylchlorid.

Die von A. CLAUS (23) angegebene Darstellungsvorschrift konnte durch Verwendung von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel wie folgt verbessert werden:

In einem mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehenen Rundkolben werden 18,0 g 2,5-Dibrom-terephthalsäure und 100 g Thionylchlorid zwei Tage lang unter Rückfluss gekocht, bis die Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird nun abdestilliert und der Rückstand aus trockenem Ligroin (80-110°) umkristallisiert. Schmp. 80-81°. Reinausbeute 18,5 g (= 93% d. Th.).

23. Darstellung von 2',5'-Dibrom-terephthalophenon.

17,0 g 2,5-Dibrom-terephthalylchlorid und 200 ccm absolutes Benzol werden in der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur im Laufe einiger Minuten mit 19 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Alsdann wird langsam auf Siedetemperatur erhitzt und so lange unter Rühren am Rückflusskühler gekocht, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist (ca. 1 ½ Tage). Danach wird wie in Versuch 13 (S. 24) aufgearbeitet. Das erhaltene braune Rohprodukt wird aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Es fallen feine weisse Nadeln vom Schmp. 198,5° an. Reinausbeute 18,0 g (= 85% d. Th.).

$C_{20}H_{12}Br_2O_2$ (443,948)

Ber.: Br 36,00

Gef.: Br 35,98

Molekulargewicht n. Rast: 444

24. Darstellung von 2',5'-Dibrom-p-dibenzylbenzol.

Zu 7,0 g 2',5'-Dibrom-terephthalophenon werden 100 ccm Diäthylenglykol und 90 ccm ca. 100proz. Hydrazinhydrat hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluss 20 Stunden lang bei 160° Ölbadtemperatur unter Rückfluss gekocht. Dabei fällt ein gelblich weisses Produkt aus. Anschliessend lässt man etwas Erkalten und versetzt mit 1,5 g gepulvertem Ätznatron. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Versuch 14 (S. 24). Das Rohprodukt fällt als sehr schmierige, braune Substanz an. Durch mehrmaliges Kochen mit Aktivkohle in Eisessig und anschliessendes Umkristallisieren daraus, erhält man unter grossem Verlust weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 103°. Reinausbeute 2,0 g (= 30% d. Th.).

$C_{20}H_{16}Br_2$ (416,160)

Ber.: Br 38,40

Gef.: Br 38,15

Molekulargewicht n. Rast: 418,4

25. Darstellung von 2,5-Dichlor-4'-methyl-benzophenon.

In einem mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben werden zu 85,0 g p-Toluylsäurechlorid und 300 g p-Dichlorbenzol 120 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nun erhitzt man am Ölbad im Laufe von 2 bis 3 Stdn. auf 190° und hält diese Temperatur ca. 16 Stdn. lang bei, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Das noch warme Reaktionsprodukt giesst man auf eine Eis-Salzsäure-Mischung, wobei eine braune Substanz ausfällt. Anschliessend wird so lange mit Wasserdampf destilliert bis fast alles Dichlorbenzol übergegangen ist. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Bestandteil wird nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen und wie in Versuch 13 (S. 24) weiterbehandelt. Durch Kochen mit Aktivkohle und Umkristallisieren aus Eisessig bildet die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung weisse Kristalle vom Schmp. 110°. Reinausbeute 80,2 g (= 80% d. Th.).

$C_{14}H_{10}Cl_2O$ (265, 134)

Ber.: Cl 26, 74

Gef.: Cl 26, 88

Molekulargewicht n. Rast: 257.0 u. 263.5

26. Darstellung von 2,5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäure.

Eine Lösung von 170 g Chromtrioxyd in 1,6 Liter Eisessig gibt man unter Rühren langsam zu 80,0 g 2,5-Dichlor-4'-methyl-benzophenon und 200 ccm Eisessig, die sich in einem mit mechanischem Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befinden. Dabei tritt eine starke Erwärmung ein. Wenn alles Chromtrioxyd hinzugefügt ist, wird noch ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung soll zum Schluss der Reaktion noch die Farbe von überschüssigem Chromtrioxyd haben. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs bis auf ein Drittel seines ursprünglichen Volumens giesst man den abgekühlten Rückstand auf Wasser und nutsch die ausgefallene Substanz ab. Sie wird in heisser Natronlauge gelöst, heiss abgesaugt und fällt aus dem Filtrat durch Versetzen mit konz. Salzsäure wieder aus. Der hierbei anfallende Niederschlag ergibt beim Umkristallisieren aus Äthanol schöne weisse Nadeln vom Schmp. 228°. Reinausbeute 60,3 g (= 68% d. Th.).

$C_{14}H_8Cl_2O_3$ (295, 118)

Ber.: Cl 24, 02

Gef.: Cl 24, 04

Molekulargewicht n. Rast: 289

27. Darstellung von 2,5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäurechlorid.

50,0 g 2,5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäure werden mit 150 g Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktion setzt mit einer starken Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxydentwicklung ein und ist beendet,

wenn diese nur mehr ganz schwach ist (ca. 5 Stdn.). Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, und der Rückstand aus trockenem Ligroin (80-110°) umkristallisiert. Man erhält dabei schöne weisse Nadeln, die einen Schmp. von 114° besitzen. Reinausbeute 40,0 g (= 70% d. Th.).

$C_{14}H_7Cl_3O_2$ (313, 567)

Ber.: Cl 33, 80

Gef.: Cl 33, 79

Molekulargewicht n. Rast: 313, 0

28. Darstellung von 2, 5-Dichlor-terephthalophenon.

Zu 38,5 g 2, 5-Dichlor-p-benzoyl-benzoesäurechlorid und 300 ccm absolutem Benzol, die sich in der in Versuch 2 (S. 17) angegebenen Apparatur befinden, werden im Laufe einiger Minuten 67 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nun erwärmt man langsam unter Rühren bis zum Sieden. Die sofort eintretende Chlorwasserstoffentwicklung wird mit der Temperatursteigerung immer stärker und ist nach 14stündigem Rühren unter Rückfluss nahezu beendet. Nach der angegebenen Reaktionsdauer erfolgt die weitere Aufarbeitung wie in Versuch 13 (S. 24). Der Eindampfrückstand des Äthers lässt sich durch Behandeln mit Aktivkohle und Umkristallisieren aus Eisessig oder Äthanol in weisse Kristalle vom Schmp. 107° überführen. Reinausbeute 32,1 g (= 73% d. Th.).

$C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ (355, 210)

Ber.: Cl 19, 96

Gef.: Cl 19, 66

Molekulargewicht n. Rast: 353, 9

29. Darstellung von 2, 5-Dichlor-p-dibenzylbenzol.

20,0 g 2, 5-Dichlor-terephthalophenon und 150 ccm Diäthylenglykol werden mit 100 ccm ca. 100proz. Hydrazinhydrat versetzt und unter Feuchtigkeitsabschluss 14 Stunden lang am Ölbad auf 150-160° unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit lässt man etwas Erkalten, versetzt mit 3 g gepulvertem Ätznatron und führt die weitere Aufarbeitung nach Versuch 14 (S. 24) durch. Das als Rohprodukt erhaltene braune Öl kann nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Reinigung muss durch Destillation im Hochvakuum erfolgen, da im gewöhnlichen Vakuum noch geringfügige Zersetzung eintritt. Farbloses Öl vom Sdp. 214°/0, 1-0, 3 Torr. Reinausbeute 12,6 g (= 68% d. Th.).

$C_{20}H_{16}Cl_2$ (327, 242)

Ber.: Cl 21, 67

Gef.: Cl 21, 71

Molekulargewicht n. Rast: 328, 0

30. Versuch zur Darstellung von 2,5-Dibrom-4'-methyl-benzophenon.

a) In einem wie in Versuch 2 (S. 17) ausgestatteten Dreihalskolben wurden zu 400 g p-Dibrombenzol und 85,0 g p-Toluylsäurechlorid 100 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt und langsam bis zur Schmelze erhitzt. Daraufhin wurde unter Rühren innerhalb von 3 Stdn. die Temperatur des Ölbades bis auf 190° gesteigert. Die bei der Erwärmung einsetzende Chlorwasserstoffentwicklung nahm mit der Temperatursteigerung immer stärker zu und war nach ca. zweitägigem Rühren bei 190° nahezu beendet. Gleichzeitig mit der Temperatursteigerung färbte sich das Reaktionsprodukt immer dunkler. Die eingetretene Verharzung war nach beendeter Reaktion schliesslich so stark, dass es nicht mehr möglich war, durch Aufarbeitung nach Versuch 25 (S. 29), zu einer brauchbar reinen Substanz zu gelangen.

b) In oben genannter Apparatur, die noch zusätzlich mit einem mit Calciumchloridrohr abgedichtetem Tropftrichter versehen ist, wurden 180 g p-Dibrombenzol in 200 ccm Schwefelkohlenstoff (getrocknet) gelöst und 128 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Als dann tropfte man unter Rühren und Erhitzen am Rückflusskühler innerhalb eines Tages 115 g p-Toluylsäurechlorid langsam zu. Nach weiteren 20stündigem Kochen unter Rückfluss, war die Chlorwasserstoffentwicklung nur mehr ganz schwach. Die Aufarbeitung erfolgte nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wie in Versuch 25 (S. 29), nur erforderte die Wasserdampfdestillation des Dibrombenzols mehr Zeit. Durch Kochen mit Aktivkohle und anschliessendes Umkristallisieren aus Eisessig wurde eine weisse Substanz vom Schmp. 138-141° erhalten. Auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte der Schmelzpunkt nicht mehr gesteigert werden. Die Analysenwerte sprachen für die Eliminierung von annähernd einem Bromatom.

Reinausbeute 20,0 g (= 10% d. Th.).

$C_{14}H_{10}Br_2O$ (354,052)

Ber.: Br 45,1

$C_{14}H_{11}BrO$ (275,144)

Ber.: Br 29,0

Gef.: Br 30,1

Molekulargewicht n. Rast: 320,6

Tabellen der nach der Gefrierpunktmethode ermittelten Messwerte

- x bedeutet die Konzentration in Gewichtsprozent
 $\Delta T \cdot 10^3$. . . gibt die bei der Messung gefundenen Werte wieder
 $\Delta T' \cdot 10^3$. . . gibt die bei der Erfüllung des RAOULTschen Gesetzes aufgrund des tatsächlichen Molekulargewichtes erwarteten Werte wieder.
 M' ist das aus den beobachteten ΔT -Werten mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes berechnete scheinbare Molekulargewicht.

An Hand von Testmessungen an Phenanthren das sich eindeutig normal verhält wurde festgestellt, dass die Messungen richtig durchgeführt und innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen. Die Testmessungen wurden des öfteren während der nachfolgenden Untersuchungen wiederholt.

1. Testmessungen

a) Phenanthren (MG. : 178, 2) in Benzol

Konz. ^x	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0,062	19	18	166	0,207	59	59	178
0,100	30	29	170	0,233	68	66	173
0,132	36	38	187	0,273	81	78	171
0,138	43	45	187	0,398	116	113	174
0,193	59	54	166	0,465	132	132	178
0,194	60	55	163	0,600	175	172	176

Arithmetisches Mittel der Molekulargewichtswerte: 174,0

Fehler: 4,2 Einheiten bzw. 2,3%

b) Phenanthren in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'
0,083	22	22	178	0,275	72	73	181
0,139	35	36	187	0,401	108	106	175
0,152	41	40	174	0,422	111	111	178
0,196	55	52	167	0,450	130	135	185
0,205	56	54	172	0,566	148	149	179
0,220	57	57	178	0,752	196	198	180
0,241	65	64	175	0,759	198	200	180

Arithmetisches Mittel der Molekulargewichtswerte: 177,9

Fehler: 0,3 Einheiten bzw. 0,2%

2. Originalmessungen

Substanz II MG.: 482.760

a) in Benzol

Konz. ^x	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.611	70	64.1	442	1.786	1.845	1.806
0.468	64	49.2	371	1.670	1.806	
0.300	44	31.5	346	1.477	1.643	
0.171	33	18.2	263	1.233	1.518	
0.143	27	15.9	267	1.155	1.431	
0.140	26	14.6	273	1.146	1.414	
0.083	17	8.7	248	0.919	1.230	
0.072	23	7.5	159	0.857	1.361	
0.058	16	6.4	186	0.763	1.204	
0.056	17	5.8	167	0.751	1.230	0.763

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.547	60	53.3	482	1.737	1.778	1.726
0.340	60	33.1	266	1.531	1.778	
0.266	64	22.6	195	1.424	1.806	
0.165	41	16.1	189	1.217	1.612	
0.120	30	11.7	189	1.079	1.477	
0.090	31	8.7	137	0.954	1.491	
0.070	25	6.6	132	0.845	1.397	
0.058	25	5.7	110	0.763	1.397	
						0.755

Substanz VII MG.: 370.552

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.560	76	76.7	370	1.748	1.880	1.884
0.272	37	37.2	370	1.434	1.568	
0.142	42	19.4	172	1.152	1.623	
0.129	34	17.7	193	1.110	1.531	
0.117	29	16.1	206	1.068	1.462	
0.069	18	9.4	195	0.838	1.255	
0.062	16	8.6	199	0.792	1.204	
0.048	12	6.6	204	0.681	1.079	0.819

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.554	100	70.3	260	1.743	2.000	1.846
0.269	53	34.2	239	1.429	1.724	
0.199	34	24.4	265	1.298	1.531	
0.140	27	17.8	244	1.146	1.431	
0.093	20	11.8	220	0.968	1.301	
0.073	24	9.4	144	0.863	1.380	
0.059	20	7.5	139	0.770	1.301	0.875

Substanz I MG.: 510.728

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.211	21	20.9	510	1.322	1.322	1.320
0.106	11	10.1	472	1.025	1.041	
0.098	10	9.7	498	0.991	1.000	
0.048	5	4.7	488	0.681	0.698	
0.047	5	4.7	484	0.672	0.698	
0.043	18	4.3	122	0.633	1.225	
0.039	14	3.8	141	0.591	1.146	
0.023	9	2.3	132	0.361	0.954	
0.019	7	1.9	138	0.278	0.845	

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^* \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^* \cdot 10^3$
0.790	103	73,2	363	1.897	2.012	1.864
0.400	52	37.5	369	1.602	1.716	
0.387	46	35.6	395	1.587	1.662	
0.321	41	29.5	368	1.506	1.612	
0.278	44	25.4	295	1.444	1.643	
0.229	60	21.3	181	1.359	1.778	
0.201	54	18.5	175	1.303	1.732	
0.135	34	12.2	187	1.130	1.531	
0.125	36	11.5	164	1.096	1.556	
0.113	28	10.3	189	1.053	1.447	
0.098	28	9,2	164	0.991	1.447	0.963

Substanz IV MG.: 398,520

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^* \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^* \cdot 10^3$
0.439	66	55.9	337	1.642	1.819	1.747
0.213	36	27.6	306	1.328	1.556	
0.157	26	20.0	307	1.195	1.414	
0.149	25	19.6	311	1.173	1.397	
0.135	48	17.1	142	1.130	1.681	
0.120	45	15.3	135	1.079	1.653	
0.076	29	9.4	133	0.880	1.462	
0.065	27	8.4	123	0.812	1.431	
0.058	22	7.4	134	0.763	1.342	0.869

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^* \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^* \cdot 10^3$
0.550	93	64.9	277	1.740	1.968	1.812
0.267	51	31.5	246	1.426	1.707	
0.152	53	18.0	135	1.181	1.724	
0.100	44	11.9	108	1.000	1.643	
0.074	30	8.7	116	0.869	1.477	
0.049	21	5.7	109	0.690	1.322	0.755

Substanz XIII MG. : 292.793

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.942	166	163.3	288	1.974	2.220	2.213
0.458	84	79.3	276	1.660	1.924	
0.119	29	20.7	209	1.077	1.462	
0.072	15	12.5	245	0.860	1.176	
0.058	13	10.0	227	0.764	1.113	1.002

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.851	140	136.7	285	1.929	2.146	2.135
0.414	70	66.4	278	1.617	1.845	
0.321	55	51.6	281	1.506	1.740	
0.218	37	35.0	277	1.338	1.568	
0.156	28	25.1	262	1.194	1.447	
0.127	34	20.4	175	1.104	1.531	
0.108	36	17.4	142	1.036	1.556	
0.080	27	12.9	140	0.905	1.431	
0.061	20	9.9	145	0.791	1.301	
0.052	18	8.4	138	0.723	1.255	0.929

Substanz XVIII MG. : 327.242

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.471	82	73.0	291	1.673	1.913	1.863
0.229	41	35.4	283	1.359	1.612	
0.193	55	30.0	178	1.285	1.740	
0.094	34	14.5	140	0.973	1.531	
0.068	23	10.6	151	0.832	1.361	1.025

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M*	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0,369	63	53.0	275	1.567	1.799	1.724
0.300	80	43.2	176	1.477	1.903	
0.179	45	25.8	188	1.252	1.653	
0.146	46	21.0	149	1.164	1.662	
0.081	27	12.1	142	0.908	1.431	1.082

Substanz XIX MG. : 416.160

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M*	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0.245	41	29.9	304	1.390	1.612	1.476
0.160	34	19.5	239	1.205	1.534	
0.119	21	14.5	288	1.077	1.322	
0.077	20	11.9	249	0.891	1.301	
0.058	15	7.1	198	0.768	1.176	0.854

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M*	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0.246	34	27.8	341	1.391	1.531	1.444
0.146	28	16.5	247	1.167	1.447	
0.120	21	13.5	268	1.078	1.322	
0.102	26	11.5	185	1.010	1.414	
0.071	15	8.7	224	0.854	1.176	0.750
0.049	12	5.6	195	0.697	1.079	

Substanz XXI MG. : 327.242

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.304	50	47.0	308	1.483	1.698	1.673
0.147	24	23.0	312	1.169	1.380	
0.115	27	17.8	216	1.062	1.431	
0.075	20	11.6	190	0.875	1.301	
0.056	17	8.5	167	0.748	1.230	0.938

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.500	76	71.9	310	1.699	1.880	1.856
0.243	38	35.0	301	1.386	1.579	
0.146	34	21.0	203	1.165	1.531	
0.135	27	19.5	236	1.132	1.431	
0.115	42	16.5	129	1.061	1.623	
0.071	24	10.2	140	0.853	1.380	
0.056	20	8.4	132	0.764	1.301	0.905

Substanz XI MG. : 320.761

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.314	59	49.6	270	1.497	1.770	1.696
0.152	24	24.1	322	1.383	1.380	
0.103	27	16.4	195	1.015	1.431	
0.072	23	11.4	160	0.861	1.361	
0.050	18	7.9	142	0.702	1.255	0.901

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.331	52	49.7	300	1.521	1.716	1.697
0.201	33	29.5	293	1.304	1.518	
0.161	36	23.6	211	1.208	1.556	
0.106	22	15.5	226	1.025	1.342	
0.079	17	11.5	218	0.897	1.230	
0.073	15	10.7	230	0.865	1.176	
0.051	14	7.5	173	0.712	1.146	0.878

Substanz XII MG.: 365.220

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.314	55	43.6	290	1.497	1.740	1.640
0.152	26	21.2	298	1.184	1.414	
0.101	22	14.3	238	1.014	1.342	
0.073	19	10.1	195	0.864	1.278	
0.050	11	6.9	231	0.700	1.041	
						0.843

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.328	66	42.2	234	1.515	1.819	1.625
0.202	38	25.9	250	1.305	1.579	
0.159	29	20.5	259	1.203	1.462	
0.106	32	13.7	157	1.027	1.505	
0.079	24	10.2	156	0.902	1.380	
0.051	15	6.6	163	0.715	1.176	
						0.824

Substanz XVI MG. : 355. 21

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M°	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0.480	79	68.5	308	1.681	1.897	1.835
0.317	80	45.4	201	1.501	1.903	
0.189	45	26.9	213	1.276	1.653	
0.154	40	22.0	196	1.187	1.602	
0.130	59	18.5	110	1.113	1.770	
0.064	32	9.0	100	0.806	1.505	0.954

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M°	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0.453	73	59.9	290	1.656	1.863	1.777
0.223	66	29.6	159	1.348	1.819	
0.220	60	29.2	172	1.342	1.778	
0.150	39	19.9	185	1.176	1.591	
0.073	25	9.6	140	0.863	1.397	0.982

Substanz XVII MG. : 443. 948

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T^\circ \cdot 10^3$	M°	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T^\circ \cdot 10^3$
0.360	56	41.2	327	1.557	1.748	1.615
0.175	28	20.0	317	1.243	1.447	
0.127	26	14.5	249	1.105	1.414	
0.091	20	10.4	232	0.962	1.301	
0.061	12	7.0	262	0.791	1.079	0.849

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.312	48	34.6	320	1.494	1.681	1.538
0.159	26	16.8	289	1.202	1.414	
0.112	31	11.5	166	1.039	1.491	
0.093	28	9.8	157	0.969	1.447	
0.053	15	5.4	167	0.726	1.176	0.751

Substanz XX MG. : 355.210

a) in Benzol

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.314	52	44.8	306	1.497	1.716	1.651
0.152	25	21.7	310	1.183	1.397	
0.105	25	15.0	214	1.022	1.397	
0.072	18	10.3	204	0.860	1.255	
0.051	11	7.3	236	0.709	1.041	0.863

b) in Dioxan

Konz.	$\Delta T \cdot 10^3$	$\Delta T' \cdot 10^3$	M'	$\lg c \cdot 10^2$	$\lg \Delta T \cdot 10^3$	$\lg \Delta T' \cdot 10^3$
0.320	59	42.4	233	1.506	1.770	1.627
0.156	33	20.6	222	1.193	1.518	
0.105	28	13.9	177	1.022	1.447	
0.079	20	10.5	187	0.900	1.301	
0.051	12	6.7	200	0.709	1.079	0.830

ANHANG

Versuche zur Synthese von durch Säuren racemisierbaren optisch aktiven Olefinen

I. Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten von F. Klages und Mitarbeitern über nichttertiäre Oniumsalze ist es von Wichtigkeit, über die Protonenaktivität dieser Verbindungsklasse genaue Aussagen machen zu können, da deren Eigenschaften weitgehend von dieser bestimmt werden. Zur Zeit aber stehen noch keine geeigneten Methoden zur Verfügung, die die Messung der Protonenaktivität sehr stark saurer Oniumsalze ermöglichen würde. Daher wurde von F. KLAGES u. R. GLASER (13) versucht, eine Methode zu entwickeln, die die direkte Bestimmung der Protonenaktivität sehr stark saurer Verbindungen in nichtbasischen Lösungsmitteln gestattet.

Hierbei wurde zunächst versucht, die Protonenaktivität mit Hilfe säurekatalysierter Reaktionen zu messen. Eine geeignete Reaktion schien zum Beispiel die durch Säurekatalyse bewirkte Verschiebung von C=C-Doppelbindungen (Dreikohlenstoff-Tautomerie) zu sein, bei der, wenn man reine Olefine der Untersuchung unterzieht, die Acidität der zu untersuchenden Verbindung nicht durch Oniumsalzbildung mit der Testsubstanz abgeschwächt sein kann. Als Testsubstanzen wurden zunächst 3-Methyl-menthatrien und Δ^3 -Menthen in Äthylenchlorid als nichtbasisches Lösungsmittel untersucht. Hier sollte bei der Wanderung der Doppelbindung das jeweilig vorhandene Asymmetriezentrum symmetrisch werden, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit der leicht zu bestimmenden Racemisierungsgeschwindigkeit parallel verlaufen würde. Bei der Untersuchung der sehr stark sauren Oxoniumsalze ergaben sich bei diesen Substanzen jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten durch sekundäre Verharzungs- und Polymerisierungsreaktionen, sodass die Versuche aufgegeben wurden.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, geeignetere Testsubstanzen aufzufinden, die keine Nebenreaktionen mit den sauren Substanzen mehr eingehen und eine direkte Verfolgung der Racemisierungsgeschwindigkeit auf optischem Wege gestatten.

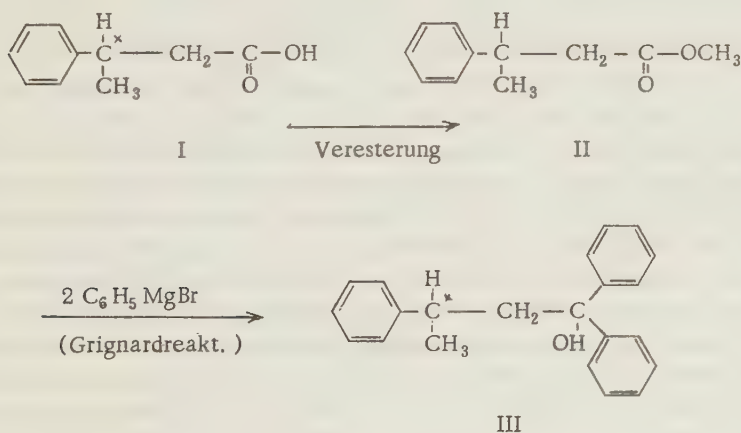
II. Theoretischer Teil

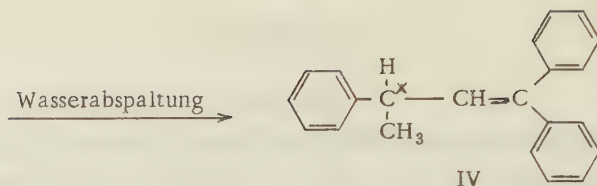
a) Allgemeines

Das zu synthetisierende Olefin sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Die im Rahmen der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie wandernde Doppelbindung sollte nicht endständig sein, damit Polymerisationsreaktionen vermieden werden.
2. Sie sollte sich in α, β -Stellung zu einem asymmetrischen C-Atom befinden, sodass bereits beim ersten Schritt der Doppelbindungsverschiebung eine Racemisierung eintritt.
3. Durch entsprechende Besetzung der C-Atome mit aromatischen Ringen sollte jede Wanderung der Doppelbindung in anderer Richtung unterbunden sein, sodass praktisch nur die Racemisierungsreaktion möglich ist.
4. Sollte die Verbindung nach Möglichkeit gut in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln löslich sein und gleichzeitig eine möglichst gute Kristallisationstendenz aufzeigen.

Eine Vereinigung all dieser Forderungen schien uns bei der Verbindung IV gegeben zu sein, deren Synthese infolgedessen in Angriff genommen wurde. Um eine nachträgliche Verschiebung der Doppelbindung in IV mit Sicherheit zu vermeiden wurde bei der Synthese so vorgegangen, dass zunächst einmal das Asymmetriezentrum in die Carbonsäure I eingebaut wurde, die sich leicht in die optischen Antipoden aufspalten lassen sollte. Der Aufbau der Doppelbindung sollte dann sekundär von der Verbindung I aus gemeinsam mit der Einführung der beiden an ihr befindlichen Phenylreste erfolgen. Alle diese Aufgaben glaubten wir mit Hilfe der nachstehenden Reaktionsfolge durchführen zu können:





b) Synthetische Versuche

Die Synthese der racemischen β -Methyl-hydrozimtsäure (I) geschah im wesentlichen nach den Angaben von R. RUPE (25) durch Umsetzen von Acetophenon mit Bromessigsäure-äthylester, im Sinne einer Reformtzky-Synthese. Bei der Racematspaltung nach den Angaben von R. RUPE durch Veresterung mit L-Menthol, gelangte man nur zu einem schlecht kristallisierenden L-Menthylester. Es wurde daher nach einem anderen Verfahren Ausschau gehalten, und die Säure vor ihrer Veresterung direkt mit Brucinanhydrid in die Antipoden zu spalten versucht. Das Verfahren führte jedoch zu keinem einheitlichen Produkt, sondern es wurde nach Wiederaufspaltung des auf diesem Wege erhaltenen reinsten Brucinsalzes nur eine Säure vom Drehwert $(\alpha)_D^{20} = -44,7^\circ$ (in Benzol), gegenüber dem von R. RUPE angeführten Drehwert von $(\alpha)_D^{20} = -57,23^\circ$ (in Benzol), gefunden. Da die weitere Reinigung der optisch aktiven Säure vom $(\alpha)_D^{20} = -44,7^\circ$ mit einem grossen Substanzverlust verbunden gewesen wäre, wurde sie trotz der noch unvollkommenen Racematspaltung direkt weiterverarbeitet.

Um bei der anschliessenden Veresterung der optisch aktiven β -Methyl-hydrozimtsäure I jegliche Racemisation mit Sicherheit zu vermeiden, wurde auf die übliche Esterbildung mit Alkohol in saurem Medium verzichtet und die Säure direkt mit Diazomethan umgesetzt, was keinerlei Schwierigkeiten bot.

Für den weiteren Aufbau wurde eine Grignard-Reaktion herangezogen. Lässt man auf den Ester II einen Überschuss von Phenyl-magnesiumbromid einwirken, so gelangt man zum 1, 1, 3-Triphenyl- α -butanol III. Die Reaktion bot insofern gewisse Schwierigkeiten als das Reaktionsprodukt zunächst zum grössten Teil in Form eines Öles anfiel, das nur sehr langsam zur Kristallisation gebracht werden konnte. Im allgemeinen stieg die Ausbeute an kristallisierter Substanz nicht über 23% der Theorie an. Ein weiterer wesentlicher Nachteil bestand darin, dass die kristallisierte Substanz nur noch einen sehr geringen Drehwert aufwies. Es konnte bisher noch nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um einen wirklichen Drehwertverlust oder um einen aussergewöhnlichen niedrigen Drehwert des tertiären Alkohols handelt.

Für die nun folgende Wasserabspaltung aus dem tert. Alkohol III zu der ungesättigten Verbindung IV, konnten die gebräuchlichen Methoden (z. B. Einwirkung von Säuren) wiederum nicht verwendet werden, weil die Gefahr der Racemisierung bestand. Es sollte daher das Xanthogenatester-Verfahren von Tschugaeff herangezogen werden. Hierbei erwies es sich jedoch als unmöglich, mit Hilfe von Natriumalkoholat und Schwefelkohlenstoff und anschliessender Umsetzung mit Methyljodid in Toluol oder Xylol als Reaktionsmedium, einen kristallisierbaren Xanthogensäureester zu erhalten.

Wegen der aufgetretenen Schwierigkeiten, 1) der nicht vollständigen Racematspaltung durch Brucinanhydrid, 2) der unvollkommenen Grignard-Reaktion zu einem in geringer Ausbeute entstehenden niedrig drehenden tertiären Alkohol, 3) der nur wenig eindeutig verlaufenden Umsetzung nach dem Tschugaeff-Verfahren, schien es nicht zweckmässig die Untersuchung in der geplanten Richtung fortzusetzen. Stattdessen sollte besser nach einer leichter darstellbaren Verbindung des gleichen Typus Ausschau gehalten werden, die über eindeutig kristallisierende Zwischenprodukte darstellbar ist und einen relativ hohen Drehwert besitzt. Da eine derartige Neuuntersuchung den Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit überschreiten würde, wurden die Versuche vorläufig aufgegeben.

III. Experimenteller Teil

1. Die Racematspaltung von β -Methyl-hydrozimtsäure.

50.0 g optisch inaktive β -Methyl-hydrozimtsäure werden in der Kälte mit der gerade zur Lösung notwendigen Menge absoluten Äthanol versetzt. Dann fügt man langsam eine erkaltete, gesättigte Lösung von 149.3 g Brucinanhydrid (Schmp. 178° , $(\alpha)_D^{20} = -119^{\circ}$) in absolutem Äthanol zu und lässt einen Tag lang bei Zimmertemperatur und weitere zwei Tage im Eisschrank stehen. Dabei fällt das Brucinsalz der linksdrehenden β -Methyl-hydrozimtsäure langsam aus. Nach öfterem Umkristallisieren aus absolutem Äthanol, wobei wiederum die Hauptkristallisation bei Zimmertemperatur erfolgen sollte, und erst nachher in den Eisschrank gestellt wird, weist es einen Schmp. von etwa 90° auf. Das auf diese Weise gewonnene Produkt wird unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei Lösung eintritt und sich eine ölige Schicht abscheidet. Man schüttelt nun einige Male mit Äther aus und wäscht denselben mit wenig Wasser bis zur Neutralität, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid und dampft den Äther wieder ab. Als Eindampfrückstand hinterbleibt ein leicht gelb gefärbtes Öl, das eine angereicherte Form der linksdrehenden β -Methyl-hydrozimtsäure darstellt. Die so erhaltene Säure zeigte einen Drehwert von $(\alpha)_D^{20} = -14^{\circ}$ (in Benzol). Durch Wiederholung der genannten Operationen (Überführung in das Brucinsalz usw.), wurde eine linksdrehende Säure vom $(\alpha)_D^{20} = -44.7^{\circ}$ (in Benzol) in einer

Ausbeute von 10 g (= 20% der eingesetzten Säure) erhalten. Aus den Filtraten und Mutterlaugen kann auf demselben Wege eine schwach rechtsdrehende β -Methyl-hydrozimtsäure vom $(\alpha)D^{20} = +17^{\circ}$ (in Benzol) gewonnen werden.

2. Darstellung des β -Methyl-hydrozimtsäure-methylesters.

Zu einer Lösung von 10.0 g β -Methyl-hydrozimtsäure $(\alpha)D^{20} = -44.7^{\circ}$ und 50 ccm absolutem Äther wird langsam eine ätherische Lösung von Diazomethan bis zum Überschuss hinzugetropft. Es tritt eine sofortige Stickstoffentwicklung ein. Nach deren Beendigung lässt man noch über Nacht im Abzug stehen und destilliert dann den Äther im Vakuum ab. Das zurückbleibende gelbe Öl geht i. Vak. bei 111-112°/12 Torr als farblose Flüssigkeit über. $(\alpha)D^{20} = -36.1^{\circ}$ (in Benzol). Reinausbeute 8.2 g (= 74% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.222)

Ber.: C 74.12 H 7.86

Gef.: C 73.94 H 8.00

Molekulargewicht n. Rast: 180.0

3. Darstellung von 1, 1, 3-Triphenyl- α -butanol.

Zu einer aus 2.4 g Magnesium und 15 g Brombenzol mit 40 ccm Äther hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung lässt man 5.0 g β -Methyl-hydrozimtsäure-methylester $(\alpha)D^{20} = -36.1^{\circ}$ in Benzol mit 5 ccm Äther gemischt, in rascher Tropfenfolge hinzutropfen. Alsdann wird 1 ½ Tage lang unter Rückfluss gekocht. Zur Aufarbeitung bringt man in die wieder erkaltete Lösung unter gleichzeitiger Aussenkühlung auf einmal 30 g Eis, dann die zur Lösung des Magnesiumhydroxyds benötigte 5 n Salzsäure (etwa 20 ccm), trennt die Ätherschicht ab und äthert mit wenig frischem Äther nach. Als Eindampfrückstand des Äthers hinterbleibt ein braungelbes Öl, aus dem nach einigem Stehen eine feste Substanz auskristallisiert, die aus Äthanol oder Ligroin (80-110°) umkristallisiert weisse Nadeln vom Schmp. 91-92° ergibt. Aus dem Filtrat kristallisiert nach monatelangem Stehen noch eine Nachfraktion aus. Versuche, das Öl aus einem Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen führten zu keinem Erfolg. Reinausbeute 2.0 g (= 23% d. Th.), $(\alpha)D^{20} = -7.1^{\circ}$ (in Benzol).

$C_{22}H_{22}O$ (302.396)

Ber.: C 87.37 H 7.33

Gef.: C 87.23 H 7.50

Molekulargewicht n. Rast: 290.9

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff:

Ber.: OH 5.6

Gef.: OH 5.9

Bei einer anderen Versuchsreihe mit einem grösseren Überschuss an Grignardlösung und längerer Reaktionsdauer kam man zum gleichen Produkt.

4. Versuch zur Darstellung des 1, 1, 3-Triphenyl-butyl-1-xanthogensäure-methylesters.

1.5 g 1, 1, 3-Triphenyl- α -butanol ($(\alpha)D^{20} = -7.10$ in Benzol) wurden in 10 ccm über Natrium getrocknetem Toluol gelöst und 0.3 g klein geschnittenes Natrium hinzugefügt. Nun kochte man drei Tage unter Feuchtigkeitsausschluss am Rückflusskühler, goss alsdann in der Kälte vom überschüssigem Natrium ab, fügte 20 ccm abs. Äther hinzu und trug 1.5 g Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen ein. Die entstandene hellbraune Lösung wurde als solche für die weitere Verarbeitung verwendet.

Um zum Methylester der 1, 1, 3-Triphenyl-butyl-1-xanthogensäure zu gelangen, versetzte man obige Lösung mit 0.7 g Methyljodid und erwärmte 15 Stunden lang am Wasserbad, fügte Wasser dazu, trennte die obere Schicht ab und destillierte den Äther und das Toluol im Vakuum ab. Als Rückstand hinterblieb ein stark öliges, verschmiertes Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht und analysenrein gewonnen werden konnte.

Die Reaktion wurde in der ersten Stufe auch mit Xylol als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei gelangte man zu dem gleichen verschmierten Produkt.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) F. Klages, Liebigs Ann. Chem. 520, 71 (1935)- 541, 17 (1939)
Kolloid. Zschr. 93, 19 (1940)
Chem. Ber. 81, 400 (1948)
- (2) A. Hofer, Diplomarbeit, München 1957
- (3) J. Dasch, Dissertation, München 1955/56
- (4) J. Vitzthum, Dissertation, München 1957
- (5) M. Senskowski, Chem. Ber. 23, 2413
- (6) Huang-Minlon, Am. Soc. 70, 2802 (1943), Org. React. Vol. IV 385
- (7) Ch. Dufraise, A. Velluz, Bull. Soc. Chim. (5) 9, 171 (1942)
- (8) L. Süß, Diplomarbeit, München 1956
- (9) H. Wagner, Diplomarbeit, München 1957
- (10) F. Klages, E. Mergenthaler, Chem. Ber. 81, 400 (1948)
- (11) F. Klages, J. Fessler, A. 541, 17 (1939)
- (12) F. Klages, H. Haury, Chem. Ber. 81, 405 (1948)
- (13) R. Glaser, Dissertation, München 1957
- (14) G. Wendlberger, Dissertation, München 1958
- (15) H. Panni, Diplomarbeit, München 1956
- (16) W. H. C. Rueggeberg, M. L. Cushing, W. A. Cook, J. Am. Soc. 68, 191
- (17) F. Ahrens, Chem. Ber. 19, 1637 (1886)
- (18) M. Filetti, F. Crosa, G. 18, 311-313
- (19) N. Auwers, Harres, Ph. Ch. (A) 143, 18
- (20) A. S. Wheeler, Ew. Constable, Am. Soc. 45, 2000 (1923)
- (21) M. Filetti, F. Crosa, G. 16, 293, 299
- (22) H. Fischli, Chem. Ber. 12, 619 (1879)
- (23) A. Claus, J. pr. (2) 37, 22
- (24) B. Schultz, Chem. Ber. 18, 1762 (1885)
- (25) R. Rupe, A. 369, 323, 325 (1909)

Lebenslauf

Am 11. September 1927 wurde ich als Sohn des Gastwirts Heinrich Haas und seiner Ehefrau Anna, geb. Puchinger, in Hinterhäuser im Böhmerwald (CSR) geboren. Nach dem Besuch von sechs Klassen Volksschule trat ich in die Bürgerschule in Markt-Eisenstein über. Von 1941 bis 1944 besuchte ich die Oberschule in Bergreichenstein, die ich mit dem Vorsemestervermerk in der siebenten Klasse verlies. Im Jahre 1944 erhielt ich die Einberufung zum Arbeitsdienst und anschliessend zur Wehrmacht. Nach halbjähriger englischer Kriegsgefangenschaft kehrte ich im September 1945 zu meinen Eltern in die CSR zurück. Im Juli 1946 wurden wir nach Bayern ausgewiesen.

1948 nahm ich an einem Förderkurs für Kriegsteilnehmer am Gymnasium in Ingolstadt teil und erwarb das Reifezeugnis. Im Sommersemester 1949 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Hochschule in Regensburg. Das Diplom-Chemiker-Vorexamen habe ich im Januar 1954 an der Hochschule Regensburg, das Diplom-Chemiker-Hauptexamen im Februar 1956 an der Universität München abgelegt. Die Diplom- und Doktorarbeit wurde am Organisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

